

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-319628

(43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/087 G03G 9/097

G03G 9/08

(21)Application number : 09-124602

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 15.05.1997

(72)Inventor : FUJIKAWA HIROYUKI  
TANIGAWA HIROHIDE  
FUJIMOTO MASAMI  
KONUMA TSUTOMU

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner having excellent release property, wide fixing temp. range and excellent blocking resistance with which stable images can be obtd. in various environments.

SOLUTION: The toner contains at least a binder resin, wax and a charge controlling agent. The THF(tetrahydrofuran)-soluble component of the toner has  $2 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  Mw (weight average mol.wt.) and  $2 \times 10^3$  to  $1.5 \times 10^4$  Mn (number average mol.wt.) with Mw/Mn=3 to 200. The binder resin contains styrene-butadiene copolymers. The wax is prepared to show such properties that in the distribution of carbon numbers measured by chromatography, the quantity continuously changes with the carbon number and the region where the quantity continuously changes ranges  $\geq 10$  carbon numbers. The charge controlling agent consists of particles of a crystalline compd. having at least one peak with  $\leq 1.0$  (deg) halfwidth in the scattering intensity curve by the X-ray diffraction with a CuK  $\alpha$  line in the range from 3 to 30 of  $2\theta$  (deg).

## 対応なし、英抄

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-319628

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/087  
9/097  
9/08

G 0 3 G 9/08

3 2 1  
3 4 4  
3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願平9-124602

(22) 出願日 平成9年(1997)5月15日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 藤川 博之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 谷川 博英

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 藤本 雅己

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 離型性に優れ、定着温度範囲が広く、耐ブロッキング性に優れると同時に、様々な環境で安定した画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、ワックス、荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、上記トナーのTHF可溶成分のMwが $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ であり、Mnが $2 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ であり、Mw/Mnが3~200であり、上記結着樹脂がスチレン-ブタジエン共重合体を含有し、上記ワックスがガスクロマトグラフィーのクロマトグラムより得られる炭素数分布において、炭素数に応じてその存在量が連続して変化し、存在量が連続して変化する領域の炭素数の幅が10個以上であり、上記荷電制御剤は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折において、 $2\theta$  (deg) 3~30の範囲で得られる散乱強度曲線において、半値幅が1.0 (deg) 以下であるピークを少なくとも1つ以上有する結晶性化合物の粒子であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、ワックス、荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、上記トナーのTHF可溶成分の重量平均分子量(Mw)が $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ であり、数平均分子量(Mn)が $2 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ であり、Mw/Mnが3～200であり、

上記結着樹脂がスチレン-ブタジエン共重合体を含有し、

上記ワックスがガスクロマトグラフィーのクロマトグラムより得られる炭素数分布において、炭素数に応じてその存在量が連続して変化し、存在量が連続して変化する領域の炭素数の幅が10個以上であり、

上記荷電制御剤は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折において、 $2\theta$ (deg)3～30の範囲で得られる散乱強度曲線において、半値幅が1.0(deg)以下であるピークを少なくとも1つ以上有する結晶性化合物の粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該荷電制御剤が、1分子中に窒素原子を2個以上有し、1分子中の炭素数が4～100個である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該トナーは、2.5乃至6.0 $\mu$ mの体積平均粒径を有していることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法に用いられる熱定着に適した静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し、複写物を得、感光体上に転写されずに残ったトナーを種々の方法でクリーニングする工程を繰り返すものである。

【0003】近年このような複写装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンタ或いは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】そのため、より小型、より軽量、そしてより高速、より高信頼性が厳しく追求されてきており、機械は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能は

より高度になり、トナーの性能向上が達成できなければより優れた機械が成り立たなくなっている。

【0005】近年、電子写真、静電記録システムにおいて、潜像を得る方法として、原稿画像に対して露光を行い、その反射光を感光体に露光し潜像を得るアナログ方式が一般に行われている。これに対して、原稿反射光を電気信号に変換し、その信号を処理した後、それに基づきレーザー光、LED光等を直接感光体上に照射し潜像を形成させるデジタル方式を用いた電子写真、静電記録システムが近年商品化されている。

【0006】デジタルな画像信号を使用している電子写真システムの多くは発光体(半導体レーザー等)が画像信号に対してオン-オフ(ON-OFF)され、その光が感光体上に投影される。この際、通常、印字率(1頁あたりの印字面積の割合)は3割以下であり、画像(文字)部分に対して露光を行う方式いわゆる反転現象が発光体寿命の点で有利である。

【0007】また、デジタル反転潜像を形成させるために、発光体として半導体レーザー等を使用する場合には、800nm付近の赤外領域に分光感度を持つ感光ドラムが用いられている。

【0008】この領域に分光感度を持つ感光体としては、アモルファスシリコン(以後a-Siと記す)感光体がある。該a-Si感光体は耐熱性、耐摩擦性等の耐久性、感度領域が広く且つ高感度であるため、種々のレーザー光を用いることができ、複写機などの高速化、多機能化がはかれる。

【0009】しかしながら、a-Si感光体はこうした利点を有する反面、コスト及び量産性の点から、膜厚を厚くすることは一般には難しく、実用的なa-Si感光体では帯電能を上げることができない。つまり、低電位コントラストで現像しうるトナーを用いることが必要となる。

【0010】しかしながら、現状において、低電位で現像しうる高い現像能力を有したトナーとして十分なものが得られておらず、a-Si感光体を使用してデジタル反転現象をすることは通常とは異なる困難を伴う。

【0011】また、a-Si感光体は高表面硬度で高耐刷性能を持っているが、反面、感光体表面が削られにくいという問題がある。

【0012】電子写真プロセスにおいて感光体上に現像されたトナーは、紙などの転写材に転写されるが、その際に転写されずに感光体上に残ったトナーは、シリコンブレード等のクリーニング部材により除去される。そこで、完全に除去しきれずに残ったトナーが感光体表面に融着する場合があるが、通常は融着したトナーは、その後の現像及び転写プロセスによって感光体表面と共に削られてしまうので問題にならない。

【0013】しかし、a-Si感光体は高硬度であるため表面が削られにくく、高耐久枚数後に感光体表面にト

ナー融着に起因する画像汚れが発生する。

【0014】つまり、高硬度であるというa-Si感光体の特徴を生かすために、融着しにくいトナーが必要とされる。

【0015】一方、トナー像を紙などのシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されている。具体的には、熱ローラーによる圧着加熱方式や、フィルムを介して加熱体に加圧部材により密着させる加熱定着方法等がある。

【0016】加熱ローラーやフィルムを介した加熱方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラー或いはフィルムの表面に被定着シートのトナー像面を接触させながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は、熱ローラーやフィルムの表面と被定着シートのトナー像とが接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら上記方法では、熱ローラーやフィルム表面とトナー像とが熔融するためにトナー像の一部が定着ローラーやフィルム表面に付着、転移し、次の被定着シートにこれが再転移していわゆるオフセット現象が生じ、被定着シートを汚すことがある。熱定着ローラーやフィルム表面に対してトナーが付着しないようにすることが加熱定着方式の必須条件の一つとされている。

【0017】従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムやフッ素系樹脂などで形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題点を有している。

【0018】これは小型化、軽量化と逆方向であり、しかもシリコンオイルなどが熱により蒸発し、機内を汚染する場合がある。そこでシリコンオイルの供給装置などを用いなくて、代わりにトナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどの離型剤を添加する方法が提案されている。充分な効果を出すために多量にこのような添加剤を加えると、感光体へのフィルミングやキャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面を汚染し、画像が劣化し実用上問題となる。そこで画像を劣化させない程度に少量の離型剤をトナー中に添加し、若干の離型性オイルの供給もしくはオフセットしたトナーを巻取り式の例えばウェブの如き部材を用いた装置でクリーニングする装置を併用することが行われている。

【0019】しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮するとこれらの補助的な装置を要しないことが好ましい。従ってトナーの定着、オフセットなどのさらなる性能向上がなければ対応しきれず、延ては、トナーの結着樹脂、離型剤等のさらなる改良がなければ実現は困難である。

【0020】トナーの結着樹脂として、ゴム系材料を加えて熔融粘度を上げると共に離型剤となる樹脂を加えてオフセット防止が行われている。該ゴム系材料としては種々のものがあるが、その一つにスチレン-ブタジエン共重合体を結着樹脂として用いる技術が、例えば特開昭57-172347号公報等に開示されている。

【0021】トナーの改良手段として、ワックスを含有させる技術が例えば、特開昭52-3304号公報、同52-3305号公報、同57-52574号公報等に開示されている。

【0022】また、特開平3-50559号公報、同2-79860号公報、同1-109359号公報、特開昭62-14166号公報、同61-273554号公報、同61-94062号公報、同61-138259号公報、同60-252361号公報、同60-252360号公報、同60-217366号公報などにもワックス類をトナーに含有させる技術が開示されている。

【0023】ワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上や、低温時の定着性の向上のために用いられている。しかしながら、これらの性能を向上させる反面、現像性が悪化したりする。

【0024】特に、正帯電性トナーにおいては、ワックス類が負帯電するので、その影響は大きく、例えば初期濃度が低かったり、耐久濃度低下を起こしたり、カブリが発生する等の画像欠陥が発生し易かった。

【0025】また、一般にトナーは、現像される静電潜像の帯電極性に応じて、正又は負の電荷を有する必要がある、トナーに該帯電性を付与するために染料、顔料或いは荷電制御剤を添加することが一般に知られている。この中で、正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、四級アンモニウム塩やこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、三級アミノ基或いは四級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマーなどが知られている。しかしながら、これら従来の正荷電制御剤では、トナー自身の摩擦帯電性が定着助剤として含有するワックスの影響を受け易く、環境依存性の少ない安定した現像性をトナーに付与させることが困難である。具体的には、例えば、低温低湿の環境下では、トナーの帯電量が著しく過剰になり、現像器を構成するトナー担持体上でトナーコートが不均一になる、いわゆるブロッचが発生したり、また、高温高湿の環境下では、トナーの帯電量が不足して画像濃度が低下したり、トナー担持体表面に該荷電制御剤が選択的に付着して汚染を来し、さらに画像濃度の低下や

カブリなどの画像欠陥が発生しやすい問題があった。

【0026】さらに、ワックスと荷電制御剤の組合せてそのトナーの現像性は大きく異なって来る。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の如き問題点を解決することを目的とする。即ち、本発明の目的は、離型性に優れ、定着温度範囲が広く、耐ブロッキング性に優れると同時に、 $a-Si$ 感光体を用いるデジタル反転現象において、現像性に優れ、高温高湿、低温低湿などの様々な環境で安定した画像濃度が得られ、カブリがなく、さらに、現像器内のトナー担持体上でのトナーコート

の均一性が安定した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0028】さらに、本発明の目的は、画像に耐摩擦性を与えることができる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0029】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂、ワックス、荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、上記トナーのTHF可溶成分の重量平均分子量(Mw)が $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ であり、数平均分子量(Mn)が $2 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ であり、 $Mw/Mn$ が $3 \sim 200$ であり、上記結着樹脂がスチレン-ブタジエン共重合体を含有し、上記ワックスがガスクロマトグラフィーのクロマトグラムより得られる炭素数分布において、炭素数に応じてその存在量が連続して変化し、存在量が連続して変化する領域の炭素数の幅が10個以上であり、上記荷電制御剤は、 $Cu K\alpha$ 線を用いたX線回折において、 $2\theta$  (deg)  $3 \sim 30$ の範囲で得られる散乱強度曲線において、半値幅が1.0 (deg) 以下であるピークを少なくとも1つ以上有する結晶性化合物の粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0030】

【発明の実施の形態】一般に、ガスクロマトグラフィーにより得られるクロマトグラムから、ワックス成分の炭素数分布及びその存在量を測定することができ、分子量分布を直接観察し、ワックスの構造や成分分布などを知ることができる。

【0031】ワックス類のガスクロマトグラムは、図1のように、奇数炭素鎖分子あるいは偶数炭素鎖分子もしくは数個毎のピークに強度の差が出て、炭素1個から数個おきに強いピークが存在するものと、図2のように規則的な強弱がなく、連続的にピークが存在するものがあり、本発明においては、後者のようなクロマトグラムを有するワックスを用いることを特徴とする。

【0032】ガスクロマトグラムで、標準サンプルの保持時間と検出ピークの保持時間より各検出ピークの分子の炭素数が求められ、ピーク面積より存在量を計算し、炭素数分布を得ることができる。例えば横軸に炭素数、

縦軸に存在量(mass%)をとると、炭素数分布は、図3から図7のようになる。

【0033】ここで、ある炭素数 $n$ から炭素数 $n+1$ に結んだ直線の傾きを「炭素数 $n$ における変化量; $\Delta n$  (mass%)」と定義すると、ある任意の炭素数 $k$ において、 $\Delta k \times \Delta(k+1) > -1.00$ である時、炭素数 $k$ と炭素数 $k+1$ は「連続の関係」にあるとし、それを満たす領域を「連続状態である」と定義する。このことを図8と図9に示す。

【0034】図8について詳しく説明すると、例えばC53、C54、C55の炭素数存在量はそれぞれ2.7 mass%、2.9 mass%、3.0 mass%である。したがって、 $\Delta 53$ 、 $\Delta 54$ はそれぞれ+0.2、+0.1となる。そこで、 $\Delta 53 \times \Delta 54$ を計算すると、 $\Delta 53 \times \Delta 54 = +0.02$ となり、C53、C54は連続である。

【0035】同様に図9について詳しく説明すると、例えばC53、C54、C55の炭素数存在量はそれぞれ1.2 mass%、3.9 mass%、1.2 mass%である。したがって、 $\Delta 53$ 、 $\Delta 54$ はそれぞれ+2.7、-2.7となる。そこで、 $\Delta 53 \times \Delta 54$ を計算すると、 $\Delta 53 \times \Delta 54 = +7.29$ となり、C53、C54は連続ではない。

【0036】本発明は、ガスクロマトグラフィーにより測定される炭素分布において、図3、図4及び図5のように、炭素(メチレン鎖1個)数に応じて、少なくとも20~150の領域にピークが存在し、その領域内で連続して存在する炭素数の幅が10個以上、好ましくは15個以上、更に好ましくは20個以上であり、且つその連続した領域内に最大ピークを持つことを特徴とする。

【0037】特に正帯電性トナーに適用した時に優れた現像性を与えると共に、優れた滑り性を与えることができる。

【0038】例えば、図3のようにピーク存在領域がC26~C96であり、連続領域がC26~C96で、最大ピークがC58であるワックスは、良好な現像性、滑り性を達成する。

【0039】図6のように偶数炭素の分子のみがワックス中に存在し、その存在量が炭素数に対して不連続に変化するものや、図7のように偶数炭素の分子の存在量が多く、奇数炭素の分子の存在量が小さくなり、分子の存在量が炭素数に対して断続的になるものは、現像性、滑り性において効果が発揮されない。

【0040】図3、図4及び図5のような炭素数連続のワックスはその分子量分布構造から硬く、滑り性に富んでいる。従ってこのようなワックスを用いたトナーも硬く、滑るといった特徴が発現し、摩擦帯電を効率的に行うことができ、優れた帯電安定性が得られる。この効果は特に正帯電性トナーである時に大きい。一般にトナーに用いられる結着樹脂、ワックス等は負帯電性であるの

でこの摩擦帯電はより重要となってくる。ところが、摩擦帯電が効率的に行われるので、荷電制御剤によっては帯電過剰となる場合もある。

【0041】また、定着部材からの離型性向上の観点から、炭素分布において、好ましくは炭素数が20以上、さらに好ましくは25以上、望ましくは30以上のワックスを主成分とすることが好ましい。耐オフセット性向上の観点からは、最大のピークが好ましくは炭素数30以上、さらに好ましくは40以上、望ましくは50~150にあるワックスが好ましい。これらの炭素数分布は、トナーにどの特徴が一番要求されるかによって任意に選択することができる。

【0042】本発明において好ましく用いられるワックスは、パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、C1化合物（炭素数1個の化合物）をモノマーとする合成ワックス及びその誘導体が挙げられ、特に好ましくは、パラフィンワックス、C1合成ワックスである。

【0043】上記本発明の用いられるC1合成ワックスは、金属酸化物系触媒（多くは2種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるものである。具体的には、ジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）、或いはワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（固定触媒床を使用）により得られる炭素数数百ぐらいまでの炭化水素である。またこれらに水素添加したものや、酸化防止剤を添加したものも用いられる。特に好ましく用いられるワックスは、フィッシュアトロブッシュワックスのような一酸化炭素、水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から得られる合成ワックスであり、また水素添加したものや、蒸留、分別結晶等で特定の成分を抽出分別したものも良い。

【0044】また、上述のワックスを母体にプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別再結晶、融液晶析、結晶濾別等を利用してワックスを分子量により分別したワックスも好ましく用いられる。また酸化したもの、グラフト変性したものも使用できる。

【0045】また、耐ブロッキング性向上の観点から、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）により測定される分子量分布で重量平均分子量（Mw）/数平均分子量（Mn）が3.0以下、さらには2.5以下、特に2.0以下であることが好ましい。またMnで300~1500、さらには350~1200であることが好ましい。Mw/Mnが大きくなると可塑効果が大きくなり耐ブロッキング性が悪化することがある。

【0046】例えばGPCによる分子量分布は次のようにして測定される。

【0047】（GPC測定条件）

装置：GPC-150C（ウォーターズ社製）

カラム：GMH-HT30cm2連（東ソー社製）

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1%アイオノール添加）

流速：1.0ml/min

試料：0.15%の試料を0.4ml注入

【0048】以上の条件で測定し、試料の分子量算出に当たっては、単分散ポリスチレン標準試料により作製した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0049】また、ワックスの炭素数分布はガスクロマトグラフ（GC）により例えば次の条件で測定される。

【0050】

装置：HP 5890 シリーズII（横河電機社製）

カラム：SGE HT-5 6m×0.53mm ID×0.15μm

キャリアガス：He 20ml/min Constant Flow Mode

オープン温度：40℃→450℃

20 注入口温度：40℃→450℃

検出器温度：450℃

検出器：FID

注入口：プレッシャーコントロール付

【0051】以上の条件で注入口を圧力コントロールし、最適流量を一定に保ちつつ測定し、n-パラフィンを標準サンプルとして用いた。

【0052】本発明のトナーにおいては、結着樹脂中に、スチレン-ブタジエン共重合体を含有する。これにより、結着樹脂が非オフセット性を有し、結着樹脂の軟化点の上昇を抑えたままオフセット発生温度を上昇せしめることができる。従って、定着可能領域が広がり、その結果、オフセット現象を生ずることなく充分な定着を達成するために必要とされる、定着器の熱ローラの温度制御に対する条件が大幅に緩和され、熱ローラの不均一さに基づくオフセット現象の発生及び定着の不完全さを伴うことなく、常に良好な定着を達成することができる。

【0053】本発明に用いるスチレン-ブタジエン共重合体は、スチレン単量体とブタジエンとを共重合せしめて得られる。ここでスチレン単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン等が挙げられる。

【0054】また本発明に用いられるスチレン-ブタジエン共重合体は、GPCによる分子量分布において、好ましくはMnが $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、さらに好ましくは $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ 、Mwが好ましくは $5 \times 1$

$0^3 \sim 1 \times 10^6$ 、さらに好ましくは  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  であることが好ましい。さらにまた、好ましくは  $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$  の領域、望ましくは  $3 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^5$  の領域に少なくとも一つのピークが存在することが好ましい。また、 $M_w/M_n$  は 2.0 以上が好ましく、さらに好ましくは 3.0 以上である。

【0055】本発明において、結着樹脂に含有せしめるスチレン-ブタジエン共重合体の含有量は、結着樹脂中に 3~60 重量%であることが好ましい。特に好ましくは 5~50 重量%である。当該共重合体の含有量が 3 重量%未満ではその効果が得られにくくなり、また、60 重量%を超えると結着樹脂の軟化点が高くなって良好な定着性が得られないため、いずれの場合も好ましくない。

【0056】また、上記スチレン-ブタジエン共重合体はスチレン含有量が 50~95 重量%のものが好ましい。特に好ましくは 60~93 重量%である。従って、好ましいブタジエン含有量は 5~50 重量%、特に好ましくは 7~40 重量%である。

【0057】本発明において、スチレン含有量が 50 重量%未満のスチレン-ブタジエン共重合体を用いた場合、構成される結着樹脂のガラス転移点が低くなり、得られるトナーは凝集性の高いものとなり、本発明の効果が半減する。一方、スチレン含有量が 95 重量%を超える共重合体を用いた場合には、構成される結着樹脂の軟化点が高くなって良好な定着性が得られなくなるため、いずれの場合も好ましくない。

【0058】またその他のコモノマーを含有した三元共重合体でもよく、そのコモノマーとしては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル単量体が挙げられる。上記その他の単量体の含有量は 15 重量%以下のものが好ましい。特に好ましくは 10 重量%以下である。

【0059】また、本発明に用いられるスチレン-ブタジエン共重合体は、ゲル含有率が 60 重量%以下、さら

には 50 重量%以下のものが好ましい。また、当該スチレン-ブタジエン共重合体は一部架橋していても良く、架橋剤としては、例えばジビニルベンゼン等の 2 官能性モノマー或いはベンゾイルパーオキシド等のラジカル開始剤を用いることができる。

【0060】本発明において、上記スチレン-ブタジエン共重合体以外に結着樹脂に用いられる樹脂としては、下記の樹脂が挙げられる。

【0061】例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；さらにはポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。好ましい結着樹脂としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂が挙げられる。

【0062】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル単量体が単独もしくは 2 つ以上用いられる。

【0063】上記スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、混合樹脂でも構わな

い。

【0064】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いることができる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリンのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングルコールジアクリレート、エチレングルコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンのジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【0065】上記結着樹脂の合成方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法及び乳化重合法のいずれでも良い。

【0066】塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、低分子量の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。溶液重合法では溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また開始剤量や反応温度を調節することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、本発明で用いる樹脂組成物の中で低分子量体を得る時には好ましい。

【0067】溶液重合で用いる溶媒としては、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール、ベンゼン等が用いられる。スチレンモノマー混合物の場合はキシレン、トルエン又はクメンが好ましい。それぞれ重合生成するポリマーによって適宜選択される。

【0068】反応温度としては、使用する溶媒、開始剤、重合するポリマーによって異なるが、70℃～230℃で行うのが良い。溶液重合においては、溶媒100重量部に対してモノマー30重量部～400重量部で行うのが好ましい。

【0069】さらに、重合終了時に溶液中で他の重合体を混合することも好ましく、数種の重合体を良く混合できる。

【0070】また、高分子量成分やゲル成分を得る重合法としては、乳化重合法や懸濁重合法が好ましい。

【0071】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体（モノマー）を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相（重合体と単量体からなる油相）と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。さらに、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用結着樹脂の製造方法と

して他の方法に比較して有利である。

【0072】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が高純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要であるので、懸濁重合が簡便な方法である。

【0073】懸濁重合においては、水系溶媒100重量部に対して、モノマー100重量部以下（好ましくは10～90重量部）で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、りん酸カルシウム等が用いられ、水系溶媒に対するモノマー量等で適量があるが、一般に水系溶媒100重量部に対して0.05～1重量部で用いられる。また、重合温度は50～95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択すべきである。また開始剤の種類としては、水に不溶或いは難溶のものであれば用いることができる。

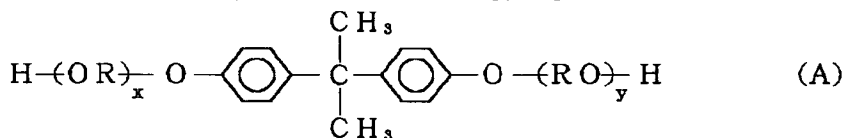
【0074】使用する開始剤としては、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミンパービバレート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキサイド、 $\alpha$ -ブチルクロミルパーオキサイド、ジクロミルパーオキサイド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 4-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)オクタン、 $n$ -ブチル-4, 4-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)バリレート、2, 2-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ブタン、1, 3-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシイソフタレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシ- $\alpha$ -メチルサクシネート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシカーボネート)、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシトリメチルアジベート、トリス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられ、これらが単独或いは併用して使用できる。



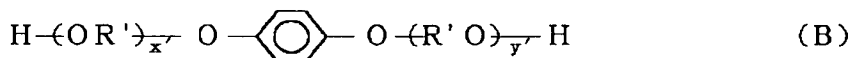
【0075】その使用量はモノマー100重量部に對し、0.05重量部以上（好ましくは0.1～15重量部）の濃度で用いられる。

【0076】本発明において、スチレン-ブタジエンと共に用いることができるポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

【0077】2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジ



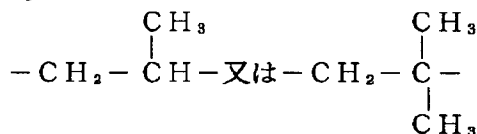
（式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ0以上の整数であり、且つ、x+yの平均値は0～10である）



（式中、R'は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-又は

【0081】

【化3】



であり、x'、y'は0以上の整数であり、且つ、x'+y'の平均値は0～10である）が挙げられる。

【0082】2価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物、低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0083】また、架橋成分としても働く3価以上のアルコール成分と3価以上の酸成分を併用することが好ましい。

【0084】3価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、ト

\*オール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、また下記（A）式で表わされるビスフェノール及びその誘導体；

【0078】

【化1】

※【0079】また下記（B）式で示されるジオール類；

【0080】

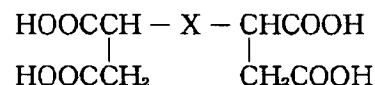
※【化2】

リメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0085】また、3価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1,2,7,8-オキタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；次式

【0086】

【化4】



（式中、Xは炭素数3以上の側鎖を1個以上有する炭素数5～30のアルキレン基又はアルケニレン基）で表わされるテトラカルボン酸等、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等の多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0087】また、本発明の結着樹脂に用いられるポリエステル樹脂のアルコール成分としては40～60mol%、好ましくは45～55mol%、酸成分としては60～40mol%、好ましくは55～45mol%であることが好ましい。

【0088】また、3価以上の多価の成分は、全成分中の1～60mol%であることも好ましい。

【0089】本発明において用いられる結着樹脂は、現像性、定着性、耐久性、クリーニング性の点からスチレ

ン-不飽和カルボン酸誘導体共重合体、ポリエステル樹脂、及びこれらのブロック共重合体、グラフト化物、さらにはスチレン系共重合体とポリエステル樹脂の混合物が好ましい。本発明のトナーに使用される結着樹脂のTg（ガラス転移点）は、好ましくは50〜70℃である。

【0090】加熱定着用トナーの場合は、結着樹脂としてスチレン系共重合体を使用する場合には、ワックスの効果を十分に発揮させると共に、可塑効果による弊害である耐ブロッキング性、現像性の悪化を防ぐために、以下のようなトナーが好ましい。

【0091】トナーのTHF（テトラヒドロフラン）可溶成分のGPCによる分子量分布において、重量平均分子量（Mw）が $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ であり、好ましくは $2 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$ であり、更に好ましくは $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4$ であり、数平均分子量（Mn）が $2 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ であり、好ましくは $3 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^4$ であり、更に好ましくは $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ であり、Mw/Mnが3〜200であり、好ましくは3〜150であり、更に好ましくは3〜100であり、これらの範囲で良好な定着性、現像性、耐ブロッキング性を得ることができる。

【0092】重量平均分子量（Mw）が上記範囲より大きい場合、弾性が大きくなり定着性に影響を及ぼすようになる。一方上記範囲より小さい場合、良好な耐高温オフセット性を得ることができない。

【0093】数平均分子量（Mn）が上記範囲よりも大きい場合、良好な定着性が得られず、定着温度が上昇し、それに伴って消費電力の増加を伴う。また生産性の点で、粉砕性の悪化により、生産性のコストアップにつながる。一方上記範囲より小さい場合には、ワックス添加による可塑効果の弊害を受けやすく、良好な現像性、耐ブロッキング性を得ることができない。

【0094】Mw/Mnの値が上記範囲より大きい場合、良好な定着性を得ることができず、また上記範囲よりも小さい場合、ワックス添加による可塑効果により良好な耐高温オフセット性を得ることができない。

【0095】本発明において、トナーのGPCによるクロマトグラムの分子量分布は次の条件で測定される。

【0096】即ち、40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF（テトラヒドロフラン）を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数内とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、東ソー社製或いは、昭和電工社製の分子量が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。ま

た、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。尚カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組合せるのが良く、例えば昭和電工社製のshouDEX GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組合せや、東ソー社製のTSK Gel G1000H (H<sub>XL</sub>), G2000H (H<sub>XL</sub>), G3000H (H<sub>XL</sub>), G4000H (H<sub>XL</sub>), G5000H (H<sub>XL</sub>), G6000H (H<sub>XL</sub>), G7000H (H<sub>XL</sub>), TSK guard columnの組合せを挙げることができる。

【0097】また、試料は以下のようにして作製する。

【0098】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、充分振とうしTHFを良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、さらに12時間以上静置する。この時THF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.45μm〜0.5μm、例えば、マイシヨリディスクH-25-5、東ソー社製、エキクロディスク25CR、ゲルマンサイエンスジャパン社製）などが利用できる）を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が0.5〜5mg/mlとなるように調整する。

【0099】本発明のトナー中には上記結着樹脂成分の他に、該結着樹脂成分の含有量より少ない割合で以下の化合物を含有させても良い。例えばシリコン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルベン樹脂、フェノール樹脂、2種以上のα-オレフィンの共重合体などが挙げられる。

【0100】本発明に用いられる磁性体としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄が用いられる他、リチウム、ベリリウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ゲルマニウム、砒素、セレン、ストロンチウム、バリウム、ジルコニウム、モリブデン、タングステン、パラジウム、銀、カドミウム、水銀、ガリウム、インジウム、錫、鉛、アンチモン、ビスマス、等の元素を含む磁性金属酸化物やこれら元素を含む磁性酸化鉄が用いられる。好ましくはマグネタイトが用いられ、鉄以外の前述したような元素を同時に含有しているものも用いられる。

【0101】本発明において用いられる磁性体は、窒素ガス吸着法によるBET比表面積として1〜40m<sup>2</sup>/gが好ましく、さらには3〜20m<sup>2</sup>/gが好ましく、望ましくは5〜15m<sup>2</sup>/gである。該磁性体の飽和磁化としては、795.8kA/mの磁場で40〜150Am<sup>2</sup>/kgが好ましく、さらに好ましくは50〜120Am<sup>2</sup>/kg、望ましくは60〜100Am<sup>2</sup>/kgである。また残留磁化としては、795.8kA/mの

磁場で $2 \sim 50 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ が好ましく、さらに好ましくは $3 \sim 20 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 、望ましくは $4 \sim 10 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ である。さらに、磁性体の抗磁力としては、 $79.5.8 \text{ kA/m}$ の磁場で $40 \sim 200 \text{ kA/m}$ が好ましく、さらに好ましくは $60 \sim 150 \text{ kA/m}$ 、望ましくは $80 \sim 120 \text{ kA/m}$ である。磁性体の平均粒子径としては、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましく、さらには $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0102】上記磁性体をトナー中に含有させる量としては、結着樹脂100重量部に対し、20～200重量部が好ましく、さらに好ましくは30～150重量部、望ましくは40～120重量部である。

【0103】本発明において、磁性体の形状及び粒子径は、透過型電子顕微鏡及び走査型電子顕微鏡による観察によって得られる。また磁性体の磁気特性は振動試料型磁力計VSM-3S-15（東英工業（株）製）等により測定できる。さらに、比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて窒素ガス吸着により測定し、BET多点法によって算出すること等により求めることができる。

【0104】本発明のトナーには、荷電制御剤を配合（内添）、または混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によっては、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となる。

【0105】本発明のトナーに含有される荷電制御剤は、1分子中に窒素元素を2個以上有し、1分子中の炭素数が4～100個であり、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折で、 $2\theta$ （deg） $3 \sim 30$ の範囲で得られる散乱強度曲線において、半値幅が $1.0$ （deg）以下であるピークを少なくとも1つ以上有する結晶性化合物の粒子であることを特徴とする。

【0106】上記荷電制御剤が、1分子中に窒素元素を2個以上有することによりトナーに対し強く且つ安定に帯電性を付与することができ、また1分子中の炭素数が4～100個、好ましくは10～90個、更に好ましくは10～80個有することにより、構造的に安定になる。

【0107】上記領域よりはずれると、安定性に乏しく、混練時に分解、機械的衝撃、摩擦、温湿度条件の変化等により分解、変質し易く、荷電制御性が低下する現象が起り易く、また、樹脂に対する分散性が不良になる。

【0108】ここにおける半値幅（Full Width at Half Maximum；FWHM）とは、そのピークの最大値の半分の値における横軸の幅のことを言う。図10に詳しく示す。図10において、ピークが $x_0$ で最大値をとるとき、そのピークの高さを $h$ とすると、 $x_1$ 、 $x_2$ において、その $1/2$ である $h/2$ の値をとる。そのときの $x_2 - x_1$ の幅が半値幅である。

【0109】サンプルが結晶性化合物の粒子である場合には、ピークの半値幅が $1.0$ 以下であるピークを少なくとも一つ以上有し、アモルファス状態（非晶質）の粒子である場合には、ピークの半値幅が $1.0$ 以上になり、ブロードな形状になる。図11に具体的な例を示す。

【0110】例えば、上記条件を満たす結晶性の粒子の荷電制御剤として以下の物質が好ましく用いられる。

【0111】トリフェニルメタン化合物；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）、イミダゾール化合物、グアニジン化合物、ヒドラゾン化合物、トリアジン化合物等が挙げられ、これらの結晶性粒子を単独あるいは2種類以上組み合わせて用いることができる。また、従来公知の荷電制御剤と組み合わせ使用することもできる。

【0112】本発明において、前記特定のワックスと上記荷電制御剤を併用すると、本発明のトナーの低温定着性、耐オフセット性を損なうことなく、高温高湿、低温低湿に強く、帯電レベルの高いトナーを得ることができる。しかも、帯電レベルは適正値に制御され、過剰帯電することもなくブロッच等が発生することもない。また、スリーブ汚染がなく、高濃度でカブリの少ない画像が得られ、選択現像の押えられた優れた現像性のトナーが得られる。

【0113】更に、上記荷電制御剤は結晶性化合物の粒子であることにより、高い摩擦帯電性を有し、優れた現像性を示すことができる。一方、アモルファス状態の粒子である場合には、十分な帯電能力が得られないことがあり、そのため現像性に影響がでたり、摩擦帯電付与部材を汚染したりして、十分な濃度が得られないことや、カブリが発生する等の画像欠陥を引き起こすことがある。

【0114】上記荷電制御剤をトナーに含有させる方法としては前記したように、トナー内部に添加する方法（内添）と外添する方法がある。これらの荷電制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100重量部に対して $0.1 \sim 10$ 重量部、より好ましくは $0.1 \sim 5$ 重量部の範囲で用いられる。また、外添する場合は、結着樹脂100重量部に対して $0.01 \sim 10$ 重量部が好ましく、特に、メカノケミカル的にトナー粒子表面に固着させるものが好ましい。

【0115】X線結晶構造解析は、Cuの特性X線のK $\alpha$ 線を線源として用いたX線回折スペクトルにより求められる。測定機としては、例えば強力型全自動X線回折装置MXP18（マックスサイエンス社製）が利用でき

る。

【0116】本発明で用いられるトリフェニルメタン化合物は、合成条件、精製条件、後処理条件を変えることにより、結晶性の粒子が得られる。

【0117】また、本発明で用いられるトリフェニルメタン化合物は、合成後の結晶析出法をコントロールしたり、再結晶を施すことで細かな結晶性の粒子が得られる。また、更に粉碎、分級等の操作により、所望の粒度のものが得られる。

【0118】本発明で用いられるトリフェニルメタン化合物は、トリフェニルメタン顔料、染料あるいはレーキした顔料であり、遠心沈降法により測定される面積基準での粒度分布において、 $3.0\mu\text{m}$ 以下の平均径を有しており、好ましくは $2.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1.2\mu\text{m}$ 以下であることが良い。このような粒径にすることで、トナー中に均一に分散することができ、トナー粒子の帯電を安定化することができる。この平均径が $3.0\mu\text{m}$ を超える場合には、トナー表面への分散が不均一になり、トナー粒子によって帯電性にばらつきができ、トナー全体として帯電不良となり、濃度低下やカブリなどが生じるようになり、高湿下でその傾向は強まる。

【0119】また、本発明においては、粒度分布は液相沈降法に基づき次のような方法で測定される。 $10\%$ エタノールの水/エタノール混合溶液 $50\text{ml}$ にサンプル $5\sim 10\text{mg}$ を加え、超音波洗浄器にて5分間分散後、等加速遠心沈降測定( $960\text{rpm}$ )面積基準で、 $0\sim 10\mu\text{m}$ 及び $10\mu\text{m}$ を超えるものとして、 $1\mu\text{m}$ 間隔で粒度分布及び平均径( $50\%$ 径)を測定する。測定器としては、例えばCAPA-700(堀場社製)が利用で

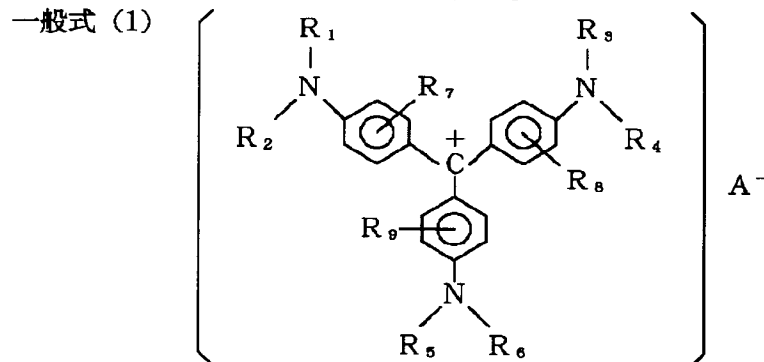
\*【0120】また、本発明で用いられるトリフェニルメタン化合物は、同様にして測定される粒度分布で、 $10\mu\text{m}$ を超える粒子が $3\%$ 以下であり、好ましくは $2.0\%$ 以下、より好ましくは $1\%$ 以下で良好な現像性が得られる。トリフェニルメタン化合物の粒度分布における $10\mu\text{m}$ を超える粒子が $3\%$ を超える場合には、トナー粒子中に含有されない遊離のものが生じ易く、トナー粒子の摩擦帯電を阻害したり、また、トナーの摩擦帯電付与部材を汚染し、トナーに十分な電荷を与えなくなって、帯電不良を起こし、濃度低下、カブリなどの画像欠陥を起こし易く、特に高湿下で起こし易くなる。

【0121】トリフェニルメタン化合物のレーキ化は公知の方法で実施される。例えば、トリフェニルメタン化合物の酢酸水溶液に、レーキ化剤の水溶液を添加してレーキ顔料を沈殿させる。または、トリフェニルメタン化合物の酢酸水溶液に体質顔料を懸濁させ、その後レーキ化剤の水溶液を添加してレーキ顔料を体質顔料の表面に析出させる。上記レーキ化剤としては、りんタングステンモリブデン酸、りんタングステン酸、りんモリブデン酸の水溶性塩及び、フェロシアン、フェリシアンのような錯陰イオンを含む水溶性塩等がある。レーキ化剤としては有機酸塩も用いることができるが、例えば没食子酸レーキでは、帯電特性がさほど良好ではない。これは、有機酸レーキでは、樹脂とレーキの相溶性が良いために、帯電特性の不良な樹脂の性質が顕著に現れることによると思われる。

【0122】本発明において、荷電制御剤としてトリフェニルメタン化合物を用いる場合、下記一般式(1)で表されるものが好ましく用いられる。

【0123】

\*【化5】



〔式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ は、各々互いに同一でも異なってもよい水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基又は、置換もしくは未置換のアリール基を表わす。 $R_7, R_8, R_9$ は、各々互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表わす。 $A^-$ は、硫酸イオン、硝酸イオン、ホウ酸イオン、リン酸イオン、水酸イオン、有

機硫酸イオン、有機スルホン酸イオン、有機リン酸イオン、カルボン酸イオン、有機ホウ酸イオン、テトラフルオロボレートなどの陰イオンを示す。〕

【0124】一般式(1)で示される化合物の具体例を以下に示すが、本発明を限定するものではない。

【0125】

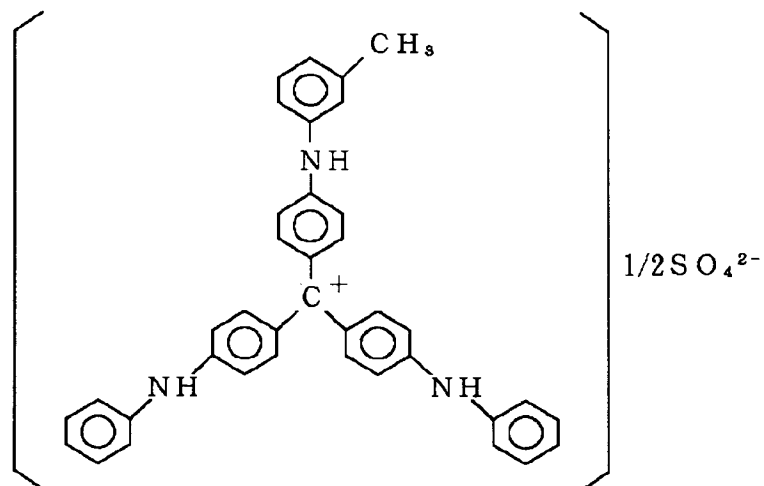
【化6】

(12)

22

21

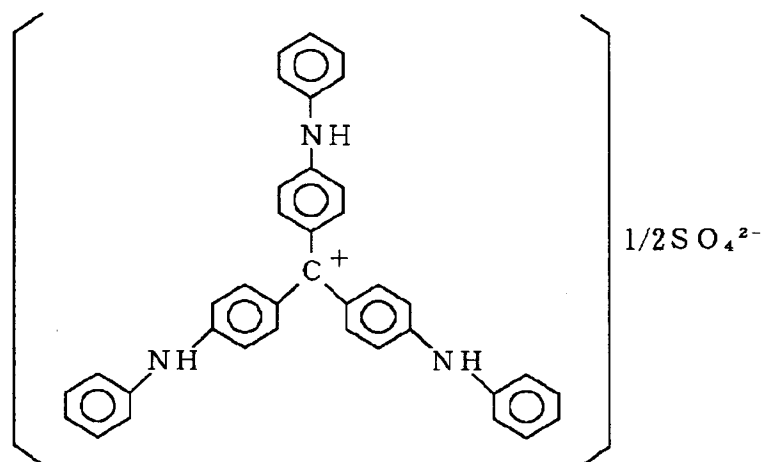
(1)



【0126】

\* \* 【化7】

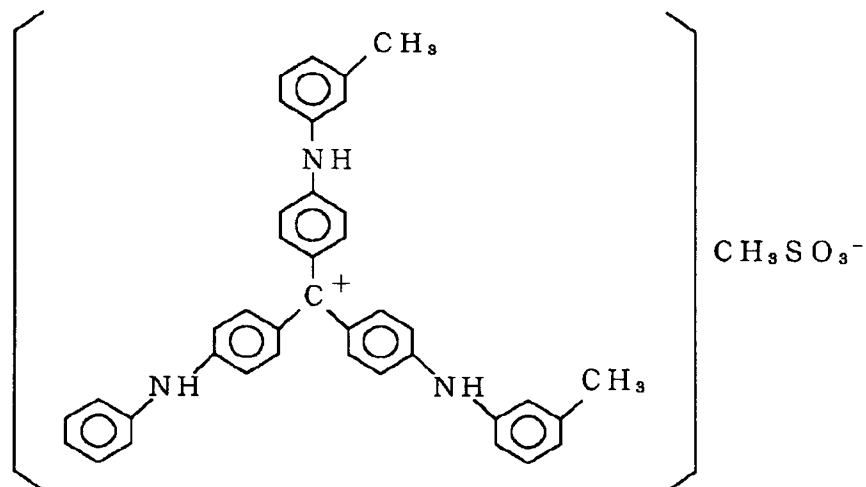
(2)



【0127】

\* \* 【化8】

(3)

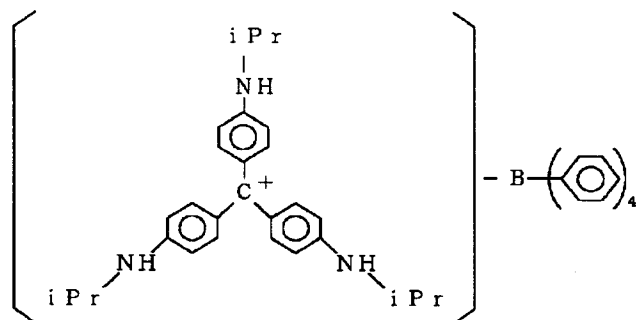


【0128】

50 【化9】

23  
(4)

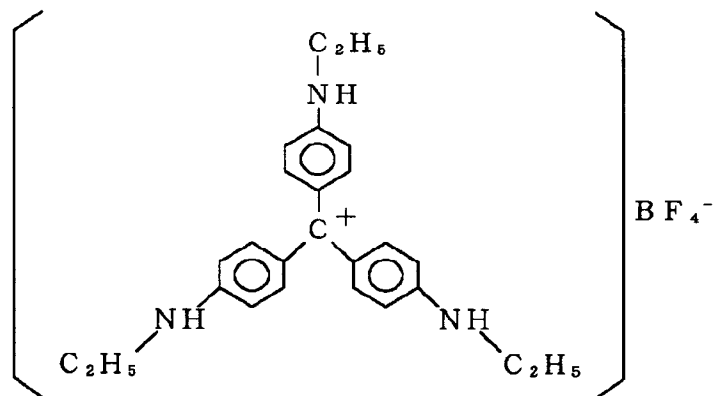
24



【0129】

\* \* 【化10】

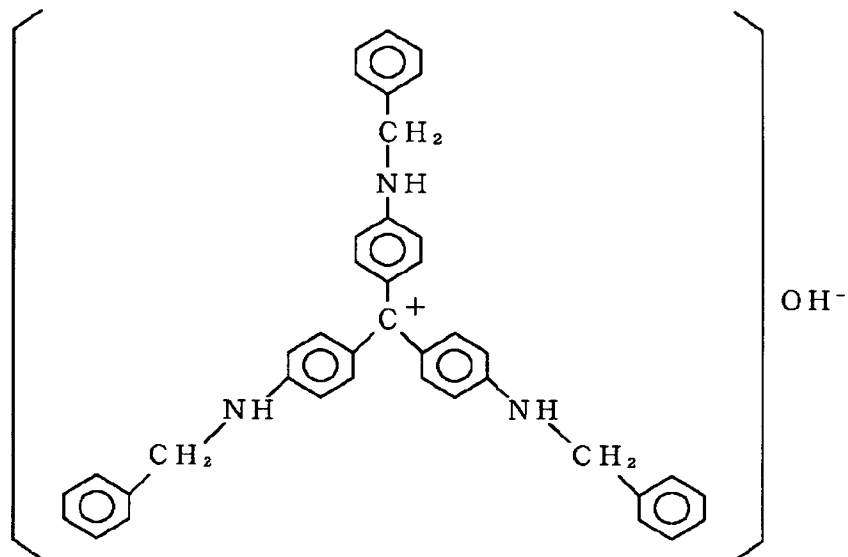
(5)



【0130】

\* \* 【化11】

(6)

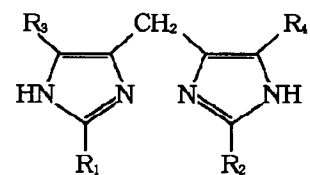


【0131】また、本発明で荷電制御剤としてイミダゾール誘導体を用いる場合、下記の一般式(2)～(5)で表わせるものが好ましく用いられる。

【0132】

【化12】

一般式(2)

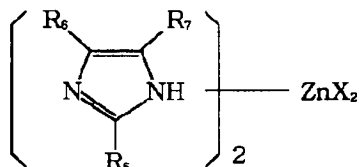


(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基であって、同一であっても異なっても良い。)

【0133】

【化13】

一般式(3)



【0134】

【化14】

一般式(5)

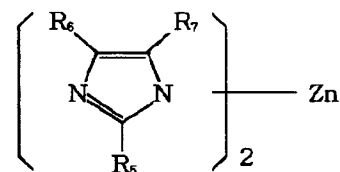
(式中、 $R_9, R_{10}$ は水素原子、アルキル基、アラルキル基、または置換基を有しても良いアリール基であって、それぞれ同一であっても異なっても良く、 $R_8$ はアルキル基、アリール基、アラルキル基であって、それぞれの基は置換基を有しても良い。)

【0136】本発明において、前記特定のワックスに上記一般式(2)で示されるイミダゾール誘導体を併用すると、本発明のトナーの低温定着性、耐オフセット性を損なうことなく、高温高湿、低温低湿に強く、帯電レベルの高いトナーを得ることができる。しかも帯電レベルは適正值に制御され、過剰帯電することなくブロッチ等が発生することもない。また、スリーブ汚染がなく、高濃度でかぶりの少ない画像が得られ、選択現像の抑えられた優れた現像性のトナーが得られる。

【0137】上記イミダゾール誘導体は次のようにして合成する。

【0138】エタノールを溶媒として、下記一般式(6)で示されるイミダゾール化合物にホルムアルデヒ

\* 一般式(4)



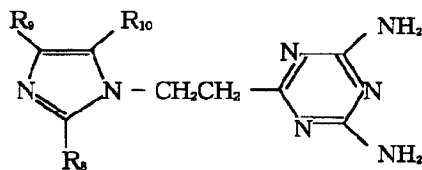
(式中、 $R_5, R_6, R_7$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基であって、それぞれ同一であっても異なっても良く、Xはハロゲン原子、水酸基または1価のイオン残基を表す。)

10

【0135】

【化15】

\*

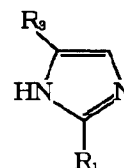


ドと、触媒として水酸化カリウムを加えて数時間乾留させる。

【0139】

【化16】

一般式(6)



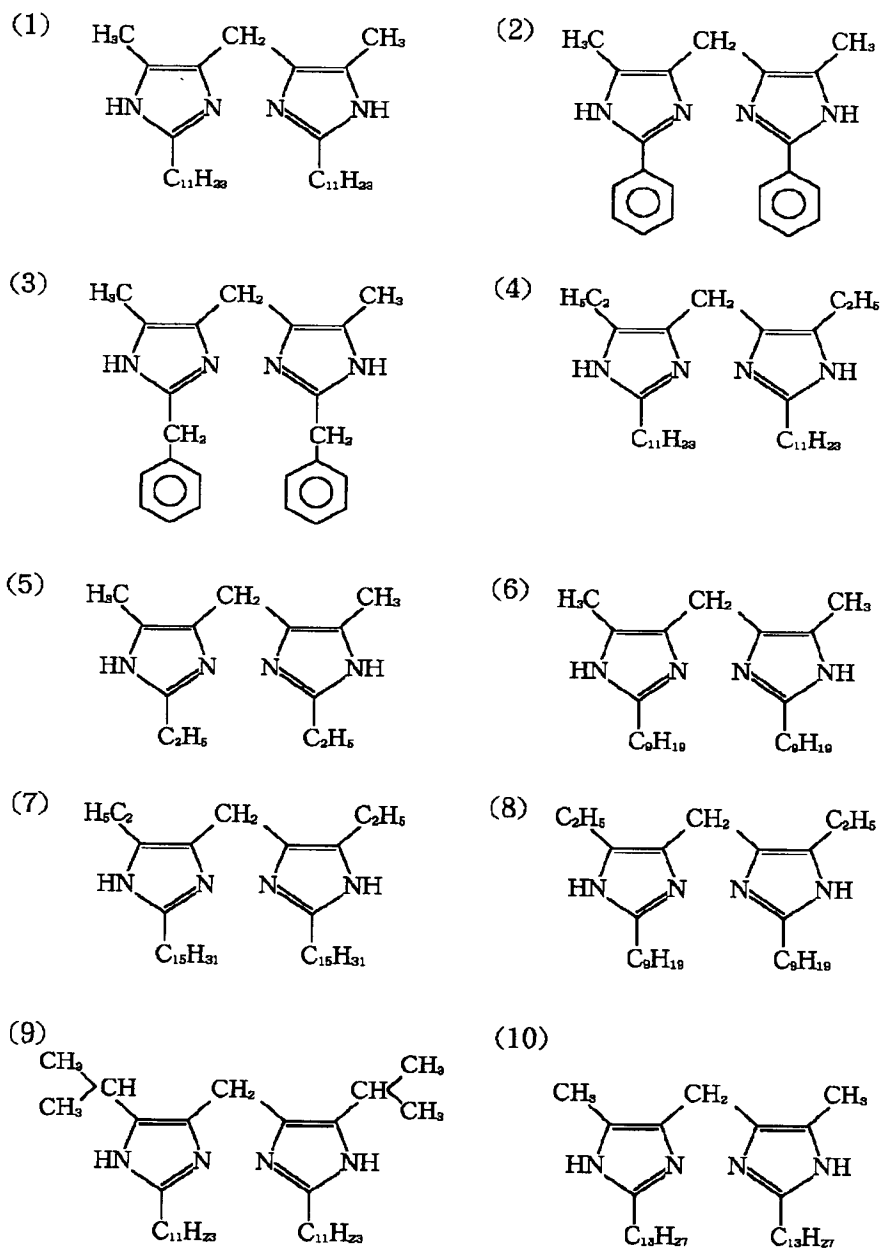
30

【0140】析出したものを濾過し、水洗いした後で、再びメタノールで再結晶させる。この合成方法は、本発明のイミダゾール誘導体を何ら限定するものではない。以下に取り扱いの容易さを考慮した一般式(2)～(5)のイミダゾール誘導体の具体例を示す。

【0141】

【化17】

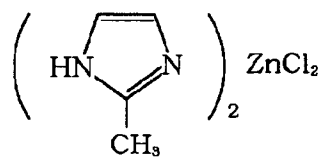
27  
イミダゾール誘導体



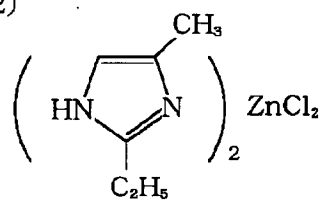


29

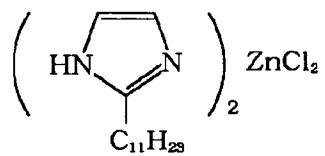
(11)



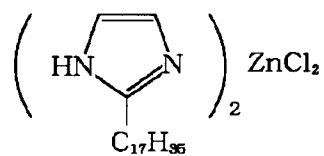
(12)



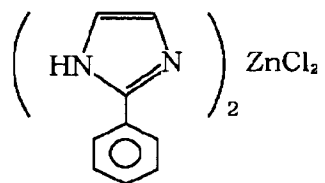
(13)



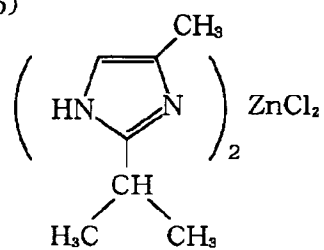
(14)



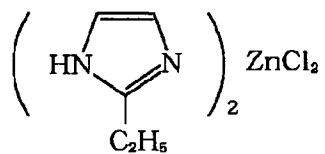
(15)



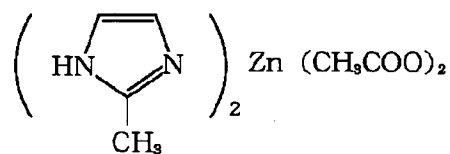
(16)



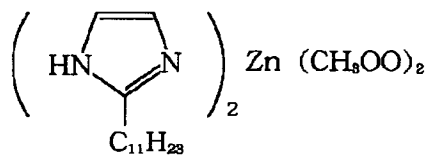
(17)



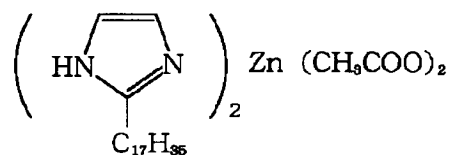
(18)



(19)

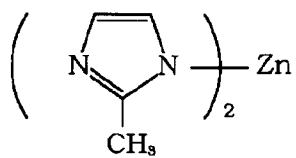


(20)



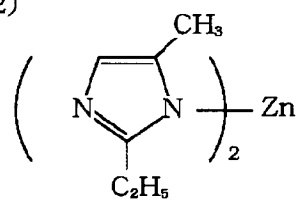
31

(21)

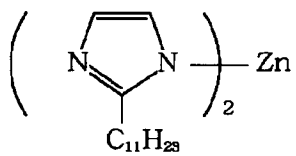


32

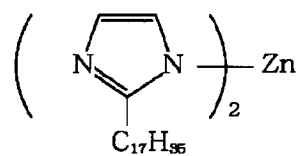
(22)



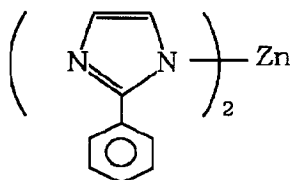
(23)



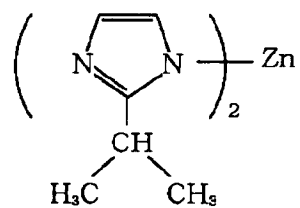
(24)



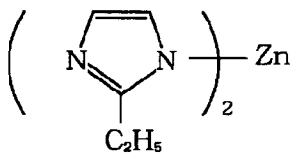
(25)



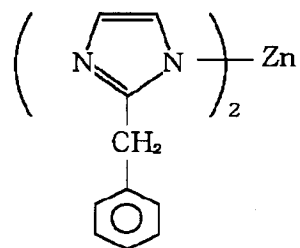
(26)



(27)



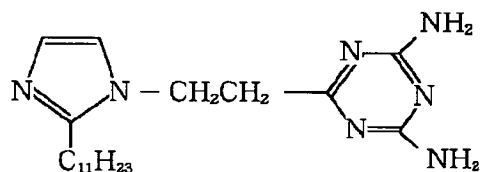
(28)



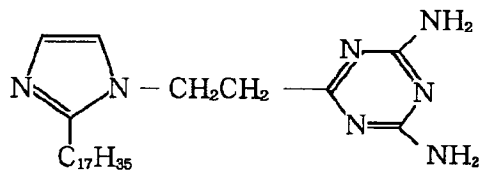
【0144】

【化20】

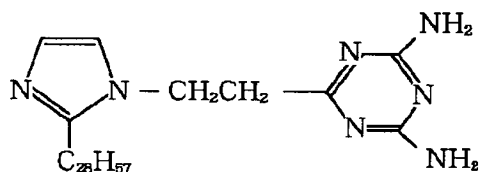
(29)



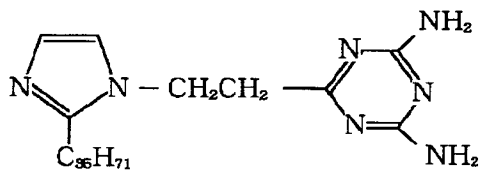
(30)



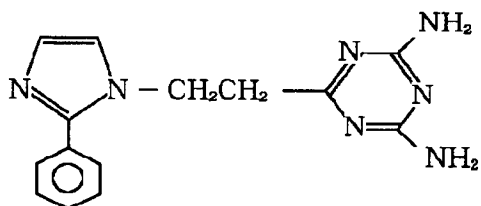
(31)



(32)



(33)



【0145】一般に、上記したイミダゾール誘導体は、重量平均粒径(D4)が好ましくは0.01~15 μm、望ましくは1~8 μmのものをを用いるのが良い。

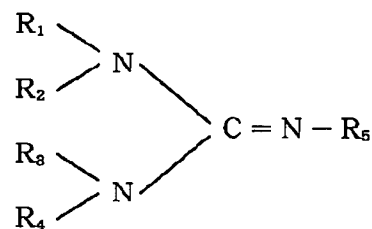
【0146】また、該誘導体は、トナー100重量部に対して好ましくは0.01~20.0重量部、より好ましくは0.1~10.0重量部、望ましくは1~5重量部添加するのが良い。添加方法としては、内添する場合と外添する方法がある。上記添加量が0.01重量部より少ないと、トナーが充分な帯電量を持つことができず、イミダゾール誘導体を添加した効果が現れない。一方、20重量部より多いと、過剰添加となり、トナー中で凝集した形で存在したり、トナー1個当たりの存在量が不均一になりがちで好ましくない。

【0147】また、本発明で荷電制御剤としてグアニジン化合物を用いる場合、下記の一般式(7)で表されるものが好ましく用いられる。

【0148】

【化21】

一般式(7)



40

(式中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は水素原子、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ヘテロ環基を示し、かつ、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>のうち少なくとも一つは環状アルキル基を示す。R<sub>5</sub>は、水素原子、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ヘテロ環基を示し、かつ、R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>のうち少なくとも一つはアリール基を示す。なお、上記置換基はさらに置換基を有していても良い。)

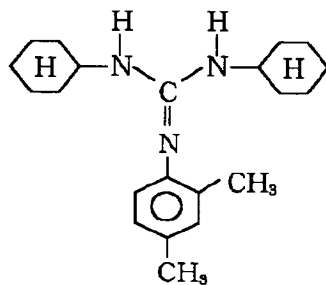
【0149】以下に、本発明に用いる一般式(7)で表わされる荷電制御剤の具体例を示すが、これらは、合成

の容易さなども考慮したものであり、本発明を何ら限定するものではない。

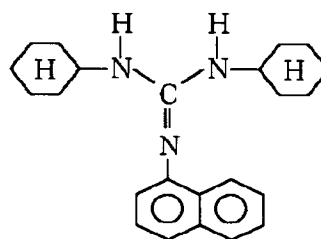
\*【0150】

\*【化22】

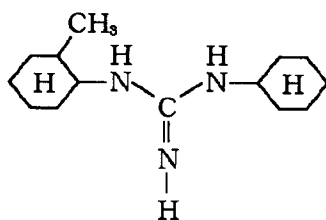
(1)



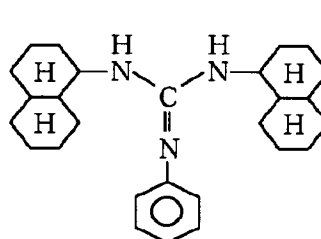
(2)



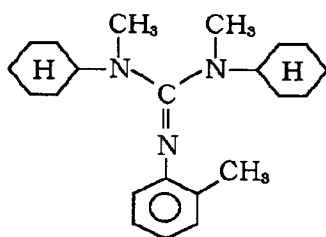
(3)



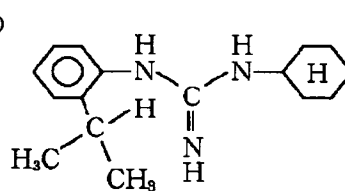
(4)



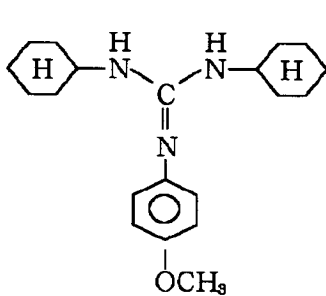
(5)



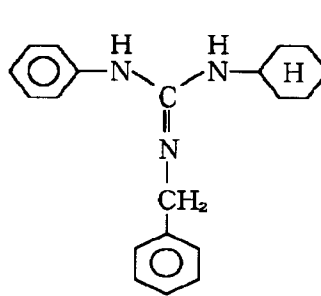
(6)



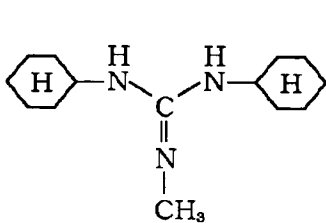
(7)



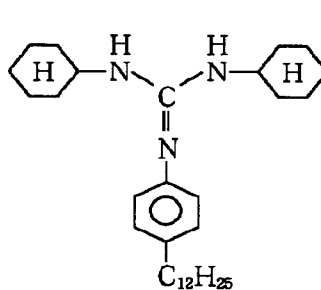
(8)



(9)



(10)

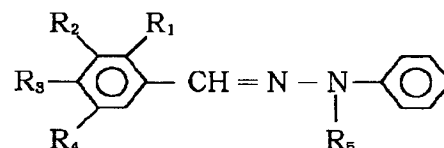


【0151】また、本発明で荷電制御剤としてヒドラゾン化合物を用いる場合、下記の一般式(8)～(10)で表わされるものが好ましく用いられる。

【0152】

【化23】

## 一般式 (8)

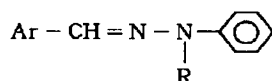


(式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基又はジベンジルアミノ基を表わし、 $\text{R}_5$ はアルキル基又はベンジル基を表わす。)

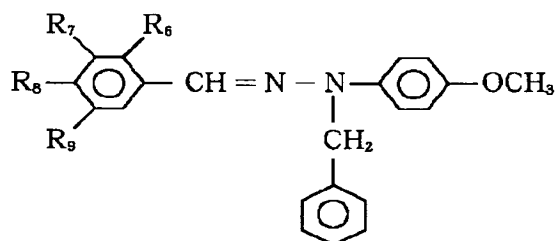
【0153】

【化24】

## 一般式 (9)



## 一般式 (10)



(式中、 $\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9$ は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、置換又は非置換のジアルキルアミノ基、ジベンジルアミノ基又はハロゲン基を表わす。)

\* (式中、Arはナフタリン類、アントラセン環、スチリル基及びそれらの置換体、あるいはピリジン環、フラン環、チオフェン環を表わし、Rはアルキル基又はベンジル基を表わす。)

【0154】

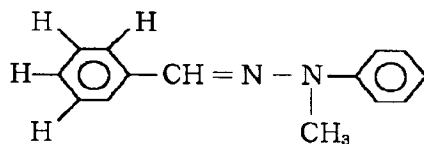
【化25】

【0155】以下に本発明で用いる一般式(8)～一般式(10)で表わされる荷電制御剤の具体例を示す。

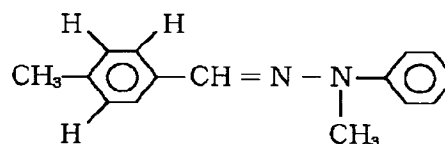
【0156】

【化26】

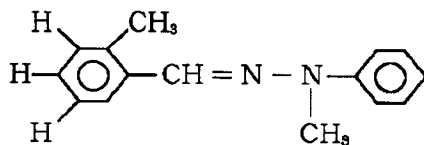
(1)



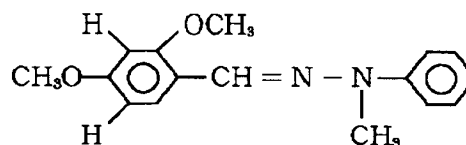
(2)



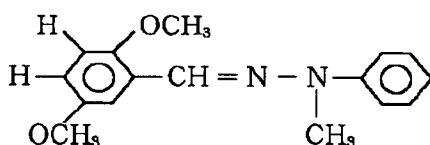
(3)



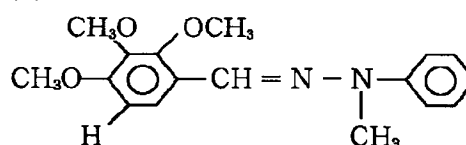
(4)



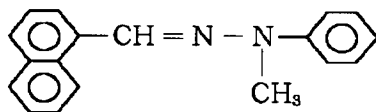
(5)



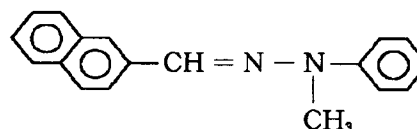
(6)



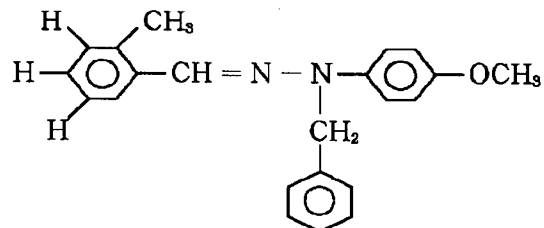
(7)



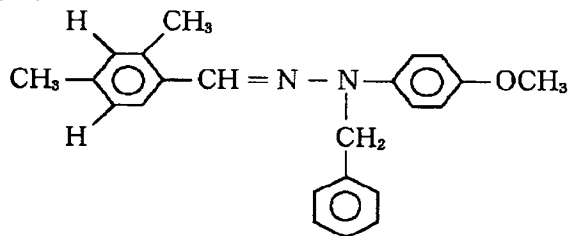
(8)



(9)



(10)



【0157】また、本発明で荷電制御剤として、トリアジン化合物を用いる場合、下記の一般式(11)で表わせるものが好ましく用いられる。

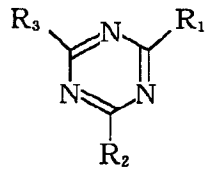
【0158】

【化27】

41

42

一般式(11)



(式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ は水素原子又は $-NH_2$ ,  $-NH$   
 $R$ ,  $-NR_2$  (式中 $R$ はアルキル基、アリール基、置換  
 アリール基、アラルキル基、又は置換アラルキル基を示す) \*10

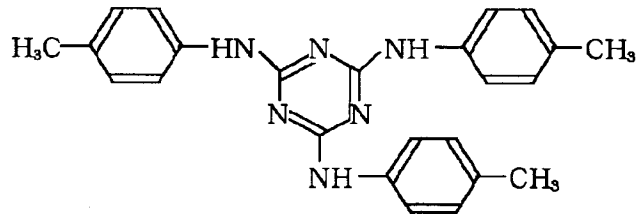
\*す) で表わされるアミノ基又は置換アミノ基; アルコキシ基; 直鎖状又は分岐状のアルキル基又は置換アルキル基;  $-NHCO R$  ( $R$ はアルキル基又はアラルキル基を示す) で表わされるアミド基等の電子供与性の基が挙げられる。)

【0159】以下に本発明で用いる一般式(11)で表わされる荷電制御剤の具体例を示す。

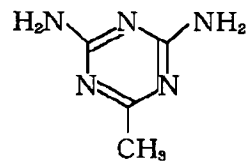
【0160】

【化28】

(1)



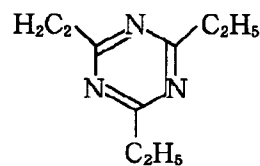
(2)



(3)

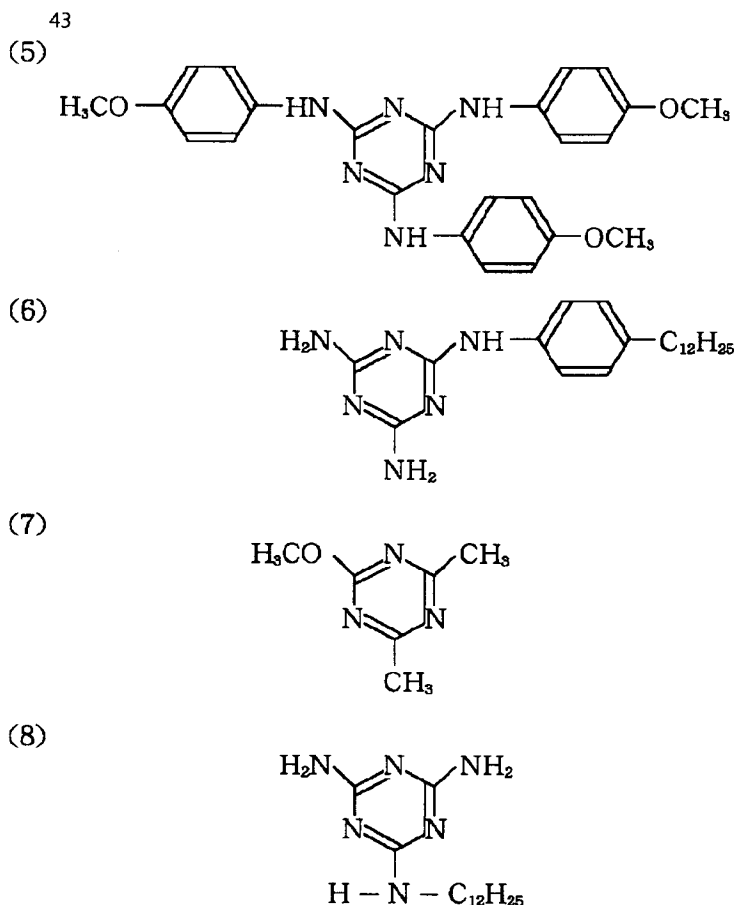


(4)



【0161】

【化29】



【0162】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性向上のため、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

【0163】本発明に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（特に $30\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ ）の範囲内のものが良好な結果を与える。当該シリカ微粉末はトナー100重量部に対して0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが良い。

【0164】本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロールの目的で、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、或いは種々の処理剤を併用して処理されていることも好ましい。

【0165】また、現像性、耐久性を向上させるために次の無機粉体を添加することも好ましい。マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンなどの金属酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムなどの複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム等の金属塩；カオリンなどの粘土鉱物；

アバタイトなどりん酸化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素などのケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトなどの炭素粉末が挙げられる。中でも酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムなどが好ましい。

【0166】さらに次のような滑剤粉末を添加することもできる。テフロン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂；フッ化カーボンなどのフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステル等の脂肪酸誘導体；硫化モリブデン、アミノ酸及びアミノ酸誘導体が挙げられる。

【0167】さらに本発明のトナーには、次のような滑剤粉末を添加することもできる。即ち、テフロン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂；フッ化カーボンなどのフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステル等の脂肪酸誘導体；硫化モリブデン、アミノ酸及びアミノ酸誘導体である。

【0168】さらに、本発明において、トナーの体積平均粒径（ $D_v$ ）が $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の場合には、画像濃度の低下が生じ難く、十分な画像濃度が得られ、また $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合には、特にハーフトーン画像の階調性が向上することから、トナーの体積平均粒径（ $D_v$ ）は、 $2.5$ 乃至 $6.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。



【0169】本発明のトナーの粒度分布の測定は、コールターカウンターTAA-II型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTONR-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置によりアパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、2μm以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径（ $D_w$ ）及び体積平均粒径（ $D_v$ ）（それぞれ各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）を求めた。

【0170】本発明のトナーは、キャリアと併用して二成分現像剤として用いることができ、二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものが全て使用可能であるが、具体的には、表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物などの平均粒径20～300μmの粒子が使用される。

【0171】またそれらキャリア粒子の表面に、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂等の物質を付着又は被覆させたもの等が好ましく使用される。

【0172】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。例えば顔料としてはカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要十分な量が用いられ、樹脂100重量部に対し、0.1～20重量部、好ましくは0.2～10重量部の添加量が良い。また同様の目的で、さらに染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、樹脂100重量部に対し、0.1～20重量部、好ましくは0.3～10重量部の添加が良い。

【0173】本発明のトナーを作製するには、結着樹脂、ワックス、磁性体、及び、荷電制御剤、着色剤として顔料又は染料、その他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類を互いに相用せしめ、金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行って本発明のトナーを得ること

ができる。

【0174】さらに必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により充分混合し、本発明のトナーを得ることができる。

【0175】本発明のトナーを用いて画像形成を行う場合、静電荷像保持体としては、導電体基体上に感光層としてa-Si層を有するa-Si感光体を使用するのが好ましい。

【0176】a-Si感光体の構成としては、感光層の下部に、下部電荷注入防止層を設け、基板からの電荷の進入を防ぐことができる。更に耐久性向上のため、感光層の上部に表面保護層を、静電荷像保持体の表面からの潜像電荷の注入を防ぐ上部電荷注入防止層を感光層の上部、あるいは表面保護層と感光層の間に設けることもできる。また、表面保護層と上部電荷注入防止層を兼ねた層を感光層の上部に設けてもよい。また、更に、長波長光の干渉現象の現出を防止するために長波長光層を設けることもできる。

【0177】これらの各層を設ける際には、各層を必要に応じてその特性を実用に適合させるため、水素原子やホウ素、アルミニウム、ガリウム等の周期表第II族の原子、ゲルマニウム、スズ等の周期表第IV族の原子、窒素、リン、ヒ素等の周期表第V族の原子、酸素、イオウ、セレン等の周期表第VI族の原子、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子を単独または複合してa-Si形成時に導入して、各特性をコントロールすることができる。

【0178】例えば、水素化a-Si（a-Si:H）にリン（P）をドーブしたa-Si:H膜で構成された下部電荷注入防止層、ノンドーブのa-Si:H膜で構成された感光層、そしてホウ素（B）をドーブしたa-Si:H膜で構成された上部電荷注入防止層をこの順序でドラム基体上に設けることにより、負電荷の静電荷像を保持する所望のアモルファスシリコン感光体ドラムを得ることができる。

【0179】また、同様にホウ素をドーブしたa-Si:H膜で構成された下部電荷注入防止層、ノンドーブのa-Si:H膜で構成された感光層、そしてシリコンと炭素と水素から成るシリコン膜（即ちa-SiC:H膜）で構成された表面保護層をこの順序でドラム基体上に設けることにより、正電荷を保持する所望のアモルファスシリコン感光ドラムを得ることができる。

【0180】このようなa-Si感光体により、可視光から半導体レーザー光まで分光感度をもつ静電荷像保持体とすることができ、該静電荷像保持体を用いることにより、半導体レーザー等からのレーザースポットでのデジタル潜像を該静電荷像保持体に形成することができる。

【0181】

【実施例】以下具体的例によって本発明を説明するが、

本発明は何らこれらに限定されるものではない。「部」 \*に示す。

は「質量部」を意味する。

【0183】

【0182】本発明に用いられるワックスの物性を表1\*

【表1】

### ワックスの物性

	組成	GC・炭素数分布 ※				GPC・分子量	
		ピーク存在領域	最大ピーク	$n' \times (n+1)'$	連続領域	Mn	Mw/Mn
ワックス1	C1合成ワックス	C26~C96	C58	-0.01~0.09	C26~C96	785	1.46
ワックス2	C1合成ワックス	C25~C74	C38	-0.12~0.25	C25~C74	437	1.41
ワックス3	C1合成ワックス	C25~C124	C77	-0.01~0.06	C25~C124	828	1.58
ワックス4	ポリエチレンワックス	C22~C90	C44	-46.2~0	なし	621	1.26
ワックス5	ポリエチレンワックス	C18~C98	C52	-7.6~0	なし	659	1.67

※ 対応図：ワックス1…図3 ワックス2…図4

ワックス3…図5 ワックス4…図6

ワックス5…図7

【0184】

#### 実施例1

スチレン-ブチルアクリレート共重合体

80部

( $M_w = 2.4 \times 10^5$ 、 $M_n = 7.2 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 34.1$ )

スチレン-ブタジエン共重合体

20部

( $M_w = 3.0 \times 10^5$ 、 $M_n = 2.0 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 15$ )

磁性酸化鉄

80部

トリフェニルメタン化合物(1)

2部

(窒素原子3個、炭素原子38個、6、12、14、18.5degに

半値幅約0.5degのピークが存在)

ワックス1

4部

【0185】上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、150℃に設定した二軸混練押出機によって溶融混練した。得られた混練物を冷却した後、ジェット気流を用いた微粉碎機で微粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、体積平均粒径5.4μmのトナー1を得た。このトナー100部と、正帯電性疎水性コロイダルシリカ0.7部をヘンシェルミキサーで外添混合して現像剤1を得た。トナーのTHF可溶成分の $M_w$ 、 $M_n$ 及び $M_w/M_n$ は表2に示した。

【0186】市販の複写機a-Si搭載のNP-6750(キヤノン社製)を正帯電性トナーを使用できるように現像バイアスなど種々の条件を変更し、a-Si反転現像複写機に改造した。このNP-6750改造機で、下記の項目について評価を行った。23℃、5%Rh環境下での結果を表3に、30℃、80%Rh環境下での結果を表4に示す。

【0187】画像濃度：画像濃度は、マクベス濃度計RD918型(マクベス社製)でSPIフィルターを使用して反射濃度測定を行ない、5mm丸の画像を測定し画像濃度とした。

【0188】定着性試験：ファーストコピー試験で、定着性を評価した。定着性の評価は画像をシルボン紙で、往復10回、約100g荷重でこすり、画像のはがれを反射濃度の低下率(%)で評価した。

【0189】オフセット試験：B5の転写紙を200枚連続でとった後、すぐA3の転写紙でコピーし、端部昇温による高温オフセットを画像汚染が発生するかなかで評価した。

【0190】耐久性試験：A4縦送りで10000枚の耐久試験を行い、画像濃度、カブリを評価した。

【0191】カブリ評価：画像上のカブリは反射濃度計(リフレクトメーター モデルTC-6DS 東京電色社製)を用いて行い、画像形成後の白地部反射濃度最悪

値を $D_s$ 、画像形成前の転写材の反射平均濃度を $D_r$ とし、 $D_s - D_r$ をカブリ量としてカブリの評価を行った。この値が1%以下の場合にはカブリ抑制が非常に良好なレベルであり、1.5%以下であれば実質的にカブリ抑制の良好な画像であり、2%以下であれば実用上問題がない。

【0192】ブロッチ：画出しスタートから500枚目でスリーブ上を目視する。

【0193】スリーブ汚れ：コピー1000枚毎にメチルエチルケトン（溶剤）を含んだシルボン紙でスリーブの一部を清掃し、その後ベタ黒を1枚複写する。そしてベタ黒画像濃度の濃淡差でスリーブ汚れの有無を判断す\*

#### 実施例2

スチレン-ブチルアクリレート共重合体	80部
( $M_w = 2.4 \times 10^5$ , $M_n = 7.2 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 34.1$ )	
スチレン-ブタジエン共重合体	20部
( $M_w = 3.0 \times 10^5$ , $M_n = 2.0 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 15$ )	
磁性酸化鉄	80部
トリフェニルメタン化合物(1)	2部
ワックス2	4部

【0196】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤2を調製し、評価を行った。その結果を※表3、表4に示す。 【0197】

#### 実施例3

スチレン-ブチルアクリレート共重合体	80部
( $M_w = 2.4 \times 10^5$ , $M_n = 7.2 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 34.1$ )	
スチレン-ブタジエン共重合体	20部
( $M_w = 3.0 \times 10^5$ , $M_n = 2.0 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 15$ )	
磁性酸化鉄	80部
トリフェニルメタン化合物(1)	2部
ワックス3	4部

【0198】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤3を調製し、評価を行った。その結果を★表3、表4に示す。 【0199】

#### 実施例4

スチレン-ブチルアクリレート共重合体	80部
( $M_w = 2.4 \times 10^5$ , $M_n = 7.2 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 34.1$ )	
スチレン-ブタジエン共重合体	20部
( $M_w = 3.0 \times 10^5$ , $M_n = 2.0 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 15$ )	
磁性酸化鉄	80部
イミダゾール化合物(1)	2部
(窒素原子4個、炭素原子31個、9.5、14.4、17.5、19.3、20.4degに半値幅0.5degのピークが存在)	
ワックス1	4部

【0200】上記材料を用い、実施例1と同様にして、一成分系現像剤4を調製し、評価を行った。その結果を☆表3、表4に示す。 【0201】

#### 実施例5

スチレン-ブチルアクリレート共重合体	80部
( $M_w = 9.6 \times 10^4$ , $M_n = 5.8 \times 10^3$ , $M_w/M_n = 16.5$ )	
スチレン-ブタジエン共重合体	20部
( $M_w = 3.0 \times 10^5$ , $M_n = 2.0 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 15$ )	
磁性酸化鉄	80部

\*る。清掃前の画像濃度を $D_1$ 、清掃後の画像濃度を $D_2$ とすると、 $D_2 - D_1$ をスリーブ汚れ量とし、スリーブ汚れの評価を行った。この値が0.02以下であれば実用上問題がないレベルである。

【0194】ブロッキング試験：約20gの現像剤を100ccポリコップに入れ、50℃で3日放置した後、目視で評価した。

◎：優 凝集物は見られない。

○：良 凝集物が見られるが容易に崩れる。

△：可 凝集物が見られるが振れば崩れる。

×：不可 凝集物をつかむことができ容易に崩れない。

【0195】

51

52

トリフェニルメタン化合物(1)

2部

ワックス1

4部

【0202】上記材料を用い、実施例1と同様にして、\*表3、表4に示す。  
一成分系現像剤5を調製し、評価を行った。その結果を\*【0203】

実施例6

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 80部

(Mw=9.6×10<sup>4</sup>、Mn=5.8×10<sup>3</sup>、Mw/Mn=16.5)

スチレン-ブタジエン共重合体 20部

(Mw=3.0×10<sup>5</sup>、Mn=2.0×10<sup>4</sup>、Mw/Mn=15)

磁性酸化鉄 80部

イミダゾール化合物(1) 2部

ワックス3 4部

【0204】上記材料を用い、実施例1と同様にして、※表3、表4に示す。  
一成分系現像剤6を調製し、評価を行った。その結果を※【0205】

実施例7

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 80部

(Mw=4.2×10<sup>4</sup>、Mn=4.9×10<sup>3</sup>、Mw/Mn=8.6、

THF不溶分30%)

スチレン-ブタジエン共重合体 20部

(Mw=3.0×10<sup>5</sup>、Mn=2.0×10<sup>4</sup>、Mw/Mn=15)

磁性酸化鉄 80部

トリフェニルメタン化合物(1) 2部

ワックス1 4部

【0206】上記材料を用い、実施例1と同様にして、★表3、表4に示す。  
一成分系現像剤7を調製し、評価を行った。その結果を★【0207】

実施例8

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 80部

(Mw=2.4×10<sup>5</sup>、Mn=7.2×10<sup>3</sup>、Mw/Mn=34.1)

スチレン-ブタジエン共重合体 20部

(Mw=3.0×10<sup>5</sup>、Mn=2.0×10<sup>4</sup>、Mw/Mn=15)

磁性酸化鉄 80部

グアニジン化合物(1) 2部

(窒素原子3個、炭素原子21個、18deg付近に半値幅0.5degのピークが存在)

ワックス1 4部

【0208】上記材料を用い、実施例1と同様にして、☆表3、表4に示す。  
一成分系現像剤8を調製し、評価を行った。その結果を☆【0209】

実施例9

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 80部

(Mw=2.4×10<sup>5</sup>、Mn=7.2×10<sup>3</sup>、Mw/Mn=34.1)

スチレン-ブタジエン共重合体 20部

(Mw=3.0×10<sup>5</sup>、Mn=2.0×10<sup>4</sup>、Mw/Mn=15)

磁性酸化鉄 80部

ヒドラゾン化合物(1) 2部

(窒素原子2個、炭素原子14個、9deg付近に半値幅0.5degのピークが存在)

ワックス1 4部

【0210】上記材料を用い、実施例1と同様にして、◆表3、表4に示す。  
一成分系現像剤9を調製し、評価を行った。その結果を◆【0211】

実施例10

53

54

スチレン-ブチルアクリレート共重合体	80部
( $M_w = 2.4 \times 10^5$ , $M_n = 7.2 \times 10^3$ , $M_w/M_n = 34.1$ )	
スチレン-ブタジエン共重合体	20部
( $M_w = 3.0 \times 10^5$ , $M_n = 2.0 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 15$ )	
磁性酸化鉄	80部
トリアジン化合物(1)	2部
(窒素原子6個、炭素原子24個、19deg付近に半値幅0.5degのピークが存在)	
ワックス1	4部

【0212】上記材料を用い、実施例1と同様にして、10\*を表3、表4に示す。  
一成分系現像剤10を調製し、評価を行った。その結果\* 【0213】

比較例1

スチレン-ブチルアクリレート共重合体	80部
( $M_w = 2.4 \times 10^5$ , $M_n = 7.2 \times 10^3$ , $M_w/M_n = 34.1$ )	
スチレン-ブタジエン共重合体	20部
( $M_w = 3.0 \times 10^5$ , $M_n = 2.0 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 15$ )	
磁性酸化鉄	80部
トリフェニルメタン化合物(1)	2部
ワックス4	4部

【0214】上記材料を用い、実施例1と同様にして、20\*オフセットが発生し、高湿下のスリーブ汚れが目立つ。  
一成分系現像剤11を調製し、評価を行った。その結果  
を表3、表4に示す。表3、表4から明らかなように、\* 【0215】

比較例2

スチレン-ブチルアクリレート共重合体	80部
( $M_w = 2.4 \times 10^5$ , $M_n = 7.2 \times 10^3$ , $M_w/M_n = 34.1$ )	
スチレン-ブタジエン共重合体	20部
( $M_w = 3.0 \times 10^5$ , $M_n = 2.0 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 15$ )	
磁性酸化鉄	80部
トリフェニルメタン化合物(1)	2部
ワックス5	4部

【0216】上記材料を用い、実施例1と同様にして、★定着性が悪く、耐ブロッキング性も悪かった。  
一成分系現像剤12を調製し、評価を行った。その結果 【0217】  
を表3、表4に示す。表3、表4から明らかなように、★

比較例3

スチレン-ブチルアクリレート共重合体	80部
( $M_w = 2.4 \times 10^5$ , $M_n = 7.2 \times 10^3$ , $M_w/M_n = 34.1$ )	
スチレン-ブタジエン共重合体	20部
( $M_w = 3.0 \times 10^5$ , $M_n = 2.0 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 15$ )	
磁性酸化鉄	80部
ニグロシン	2部
(窒素原子5個、炭素原子36個、半値幅1.0以下のピーク検出されず)	
ワックス1	4部

【0218】上記材料を用い、実施例1と同様にして、☆スリーブ汚れとカブリ抑制が悪かった。  
一成分系現像剤13を調製し、評価を行った。その結果 【0219】  
を表3、表4に示す。表3、表4から明らかなように、☆

比較例4

スチレン-ブチルアクリレート共重合体	80部
( $M_w = 2.4 \times 10^5$ , $M_n = 7.2 \times 10^3$ , $M_w/M_n = 34.1$ )	
スチレン-ブタジエン共重合体	20部
( $M_w = 3.0 \times 10^5$ , $M_n = 2.0 \times 10^4$ , $M_w/M_n = 15$ )	

55

磁性酸化鉄

4級アンモニウム塩

(窒素原子1個、炭素原子19個、半値幅1.0以下のピーク検出されず)

ワックス1

【0220】上記材料を用い、実施例1と同様にして、  
一成分系現像剤14を調製し、評価を行った。その結果  
を表3、表4に示す。表3、表4から明らかなように、  
耐久試験中での画像濃度低下が大きく、特に高温高湿下\*

\*では耐久中初期から通じて画像濃度が低く、カブリ抑制  
も悪かった。

【0221】

比較例5

スチレン-ブチルアクリレート共重合体

100部

(Mw=2.4×10<sup>5</sup>、Mn=7.2×10<sup>3</sup>、Mw/Mn=34.1)

磁性酸化鉄

80部

トリフェニルメタン化合物(1)

2部

ワックス1

4部

【0222】上記材料を用い、実施例1と同様にして、  
一成分系現像剤15を調製し、評価を行った。その結果  
を表3、表4に示す。表3、表4から明らかなように、※

※ブロッचの発生が見られた。

【0223】

比較例6

スチレン-ブチルアクリレート共重合体

100部

(Mw=2.4×10<sup>5</sup>、Mn=7.2×10<sup>3</sup>、Mw/Mn=34.1)

磁性酸化鉄

80部

ニグロシン

2部

ワックス5

4部

【0224】上記材料を用い、実施例1と同様にして、  
一成分系現像剤16を調製し、評価を行った。その結果  
を表3、表4に示す。表3、表4から明らかなように、★

★耐久試験中での画像濃度、スリーブ汚れに関していづれ  
も悪かった。

【0225】

比較例7

スチレン-ブチルアクリレート共重合体

80部

(Mw=2.4×10<sup>5</sup>、Mn=7.2×10<sup>3</sup>、Mw/Mn=34.1)

スチレン-ブタジエン共重合体

20部

(Mw=3.0×10<sup>5</sup>、Mn=2.0×10<sup>4</sup>、Mw/Mn=15)

磁性酸化鉄

80部

トリフェニルメタン化合物

2部

(窒素原子3個、炭素原子38個、19deg付近に半値幅3.4degの  
ピークが存在)

ワックス1

4部

【0226】トリフェニルメタン化合物に関しては、合  
成条件、精製条件、後処理条件を変え、上記の物性の化  
合物を得た。そこで、上記材料を用い、実施例1と同様  
にして、一成分系現像剤17を調製し、評価を行った。  
その結果を表3、表4に示す。表3、表4から明らかな

ように、耐久試験中での画像濃度、スリーブ汚れに関し  
ていづれも悪かった。

【0227】

40 【表2】

## トナーの THF 可溶成分の GPC による分子量分布

	現像剤	Mw ( $\times 10^4$ )	Mn ( $\times 10^3$ )	Mw/Mn
実施例 1	1	17	7.3	23.5
実施例 2	2	17	7.2	23.6
実施例 3	3	17	7.2	23.6
実施例 4	4	13	7.3	17.8
実施例 5	5	7	5.9	11.9
実施例 6	6	4.8	6.4	7.4
実施例 7	7	48	5.7	84.2
実施例 8	8	15	7.2	20.8
実施例 9	9	14	7.2	19.4
実施例 10	10	16	7.3	21.9
比較例 1	11	16	7.2	22.2
比較例 2	12	17	7.3	23.3
比較例 3	13	20	7.3	27.4
比較例 4	14	21	7.3	28.8
比較例 5	15	23	7.1	16.3
比較例 6	16	22	7.0	15.4
比較例 7	17	18	7.3	24.6

評価結果 (23℃, 5% Rh)

	現像剤	耐久 性					77℃	定着性	耐フロッギング
		画像濃度		カブリ	ブロッच	スリープ 汚れ			
		スタート	10000 枚						
実施例 1	1	1.37	1.38	0.3 %	未発生	0.00	未発生	8 %	◎
実施例 2	2	1.37	1.39	0.5 %	未発生	0.01	未発生	2 %	○
実施例 3	3	1.36	1.37	0.8 %	未発生	0.01	未発生	7 %	◎
実施例 4	4	1.37	1.39	0.3 %	未発生	0.02	未発生	5 %	◎
実施例 5	5	1.35	1.40	0.7 %	未発生	0.01	未発生	5 %	◎
実施例 6	6	1.37	1.40	0.5 %	未発生	0.02	未発生	5 %	◎
実施例 7	7	1.35	1.37	0.5 %	未発生	0.01	未発生	6 %	◎
実施例 8	8	1.34	1.35	0.6 %	未発生	0.01	未発生	5 %	◎
実施例 9	9	1.33	1.34	0.5 %	未発生	0.01	未発生	6 %	◎
実施例 10	10	1.34	1.35	0.5 %	未発生	0.02	未発生	8 %	◎
比較例 1	11	1.38	1.34	1.2 %	未発生	0.05	発生	10 %	○
比較例 2	12	1.35	1.31	1.5 %	未発生	0.06	未発生	15 %	△
比較例 3	13	1.35	1.27	2.1 %	未発生	0.10	未発生	7 %	◎
比較例 4	14	1.30	1.25	1.0 %	未発生	0.07	未発生	10 %	○
比較例 5	15	1.35	1.30	1.3 %	発生	0.05	未発生	8 %	○
比較例 6	16	1.35	1.21	1.5 %	発生	0.15	発生	8 %	△
比較例 7	17	1.35	1.36	0.9 %	発生	0.05	未発生	9 %	◎

【0229】

【表4】



## 評価結果 (30℃, 80% Rh)

	現像剤	耐久性				
		画像濃度		カブリ	ブロッチ	スリープ汚れ
		スタート	10000枚			
実施例1	1	1.33	1.34	0.2%	未発生	0.01
実施例2	2	1.34	1.35	0.6%	未発生	0.01
実施例3	3	1.33	1.35	0.5%	未発生	0.01
実施例4	4	1.35	1.34	0.1%	未発生	0.02
実施例5	5	1.33	1.35	0.8%	未発生	0.01
実施例6	6	1.33	1.37	0.2%	未発生	0.02
実施例7	7	1.33	1.35	0.2%	未発生	0.01
実施例8	8	1.32	1.33	0.3%	未発生	0.01
実施例9	9	1.31	1.33	0.4%	未発生	0.01
実施例10	10	1.32	1.33	0.3%	未発生	0.01
比較例1	11	1.33	1.25	1.5%	未発生	0.10
比較例2	12	1.32	1.26	1.0%	未発生	0.07
比較例3	13	1.31	1.24	1.5%	未発生	0.10
比較例4	14	1.10	1.05	2.0%	未発生	0.08
比較例5	15	1.31	1.27	1.0%	未発生	0.05
比較例6	16	1.32	1.11	1.7%	未発生	0.20
比較例7	17	1.30	1.15	2.0%	未発生	0.20

## 【0230】

【発明の効果】本発明のトナーは、前述したような結着樹脂、ワックス、荷電制御剤を用いることにより、離型性に優れ、定着温度領域が広く、a-Si感光体を用いたデジタル反転現象において、現像性に優れたトナーを 30 提供することができる。

【0231】さらに、本発明は、高画像濃度、画像濃度安定性、環境安定性に優れたトナーであり、カブリが少なく、ブロッチ、スリープ汚れも発生しないトナーを提供することができる。

【0232】さらに、本発明は、画像に耐摩擦性を与えることができるトナーを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】ワックスのGCのクロマトグラムを示す図であ

る。

【図2】ワックスのGCのクロマトグラムを示す図である。

【図3】ワックスの炭素数分布を示す図である。

【図4】ワックスの炭素数分布を示す図である。

【図5】ワックスの炭素数分布を示す図である。

【図6】ワックスの炭素数分布を示す図である。

【図7】ワックスの炭素数分布を示す図である。

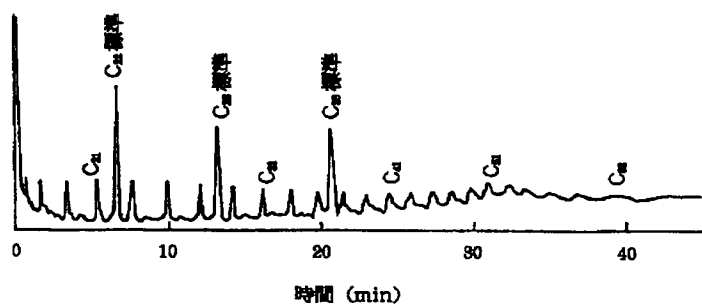
【図8】ワックスの炭素数分布を示す図である。

【図9】ワックスの炭素数分布を示す図である。

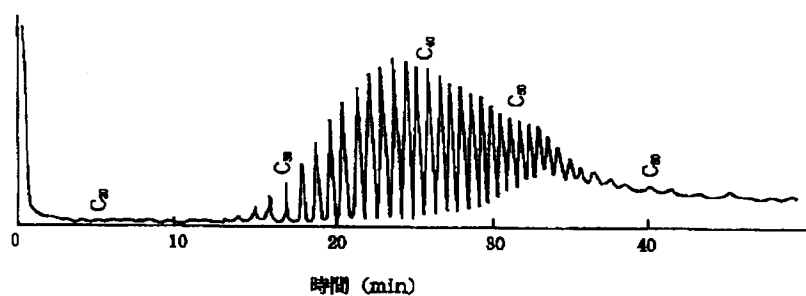
【図10】散乱強度曲線における半値幅の説明図である。

【図11】結晶性物質と非晶質物質の散乱強度曲線の説明図である。

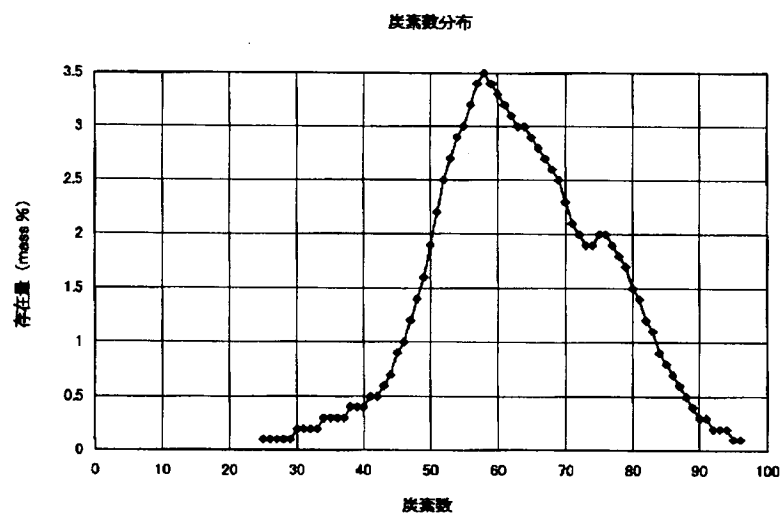
【図1】



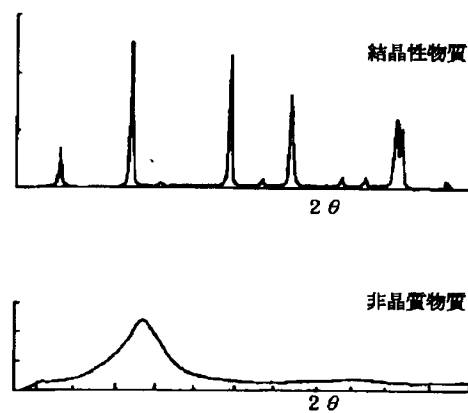
【図2】



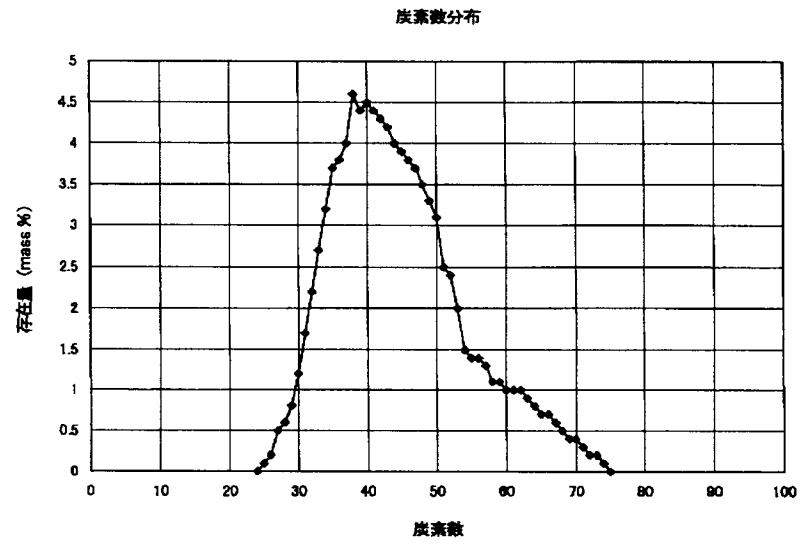
【図3】



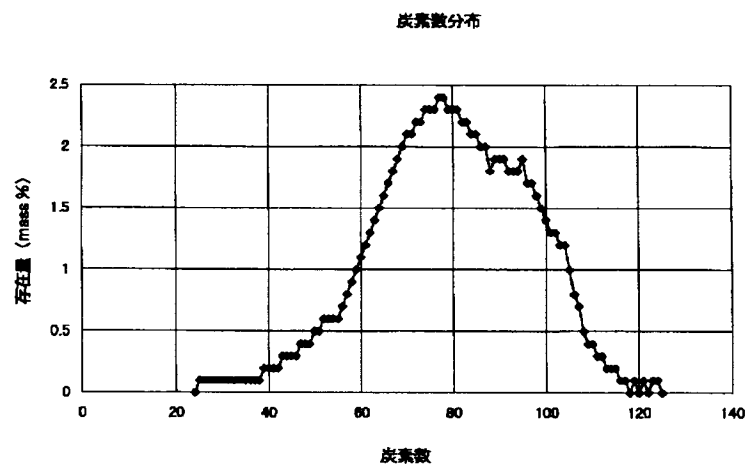
【図11】



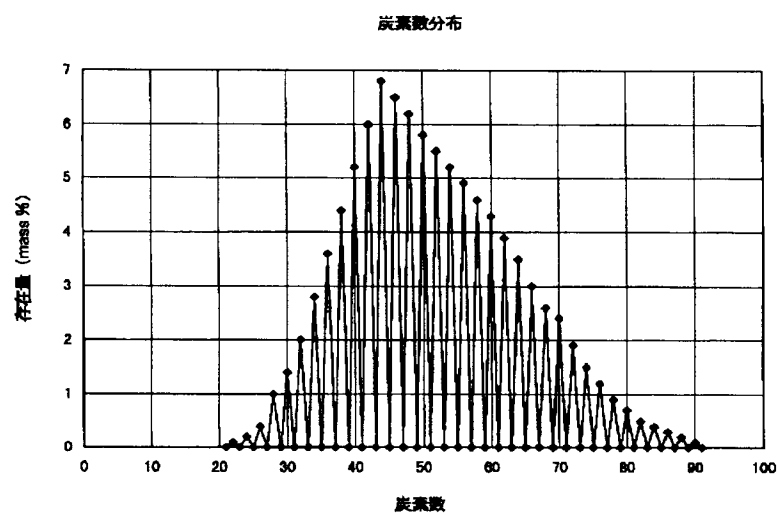
【図4】



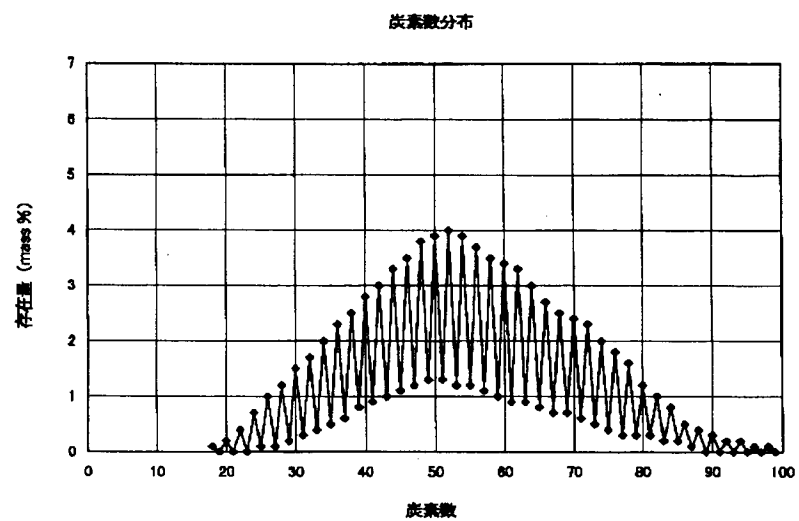
【図5】



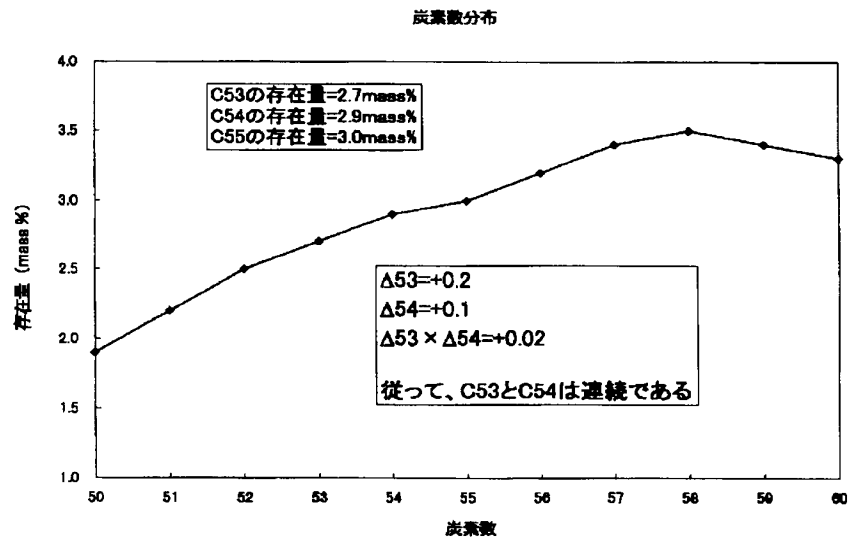
【図6】



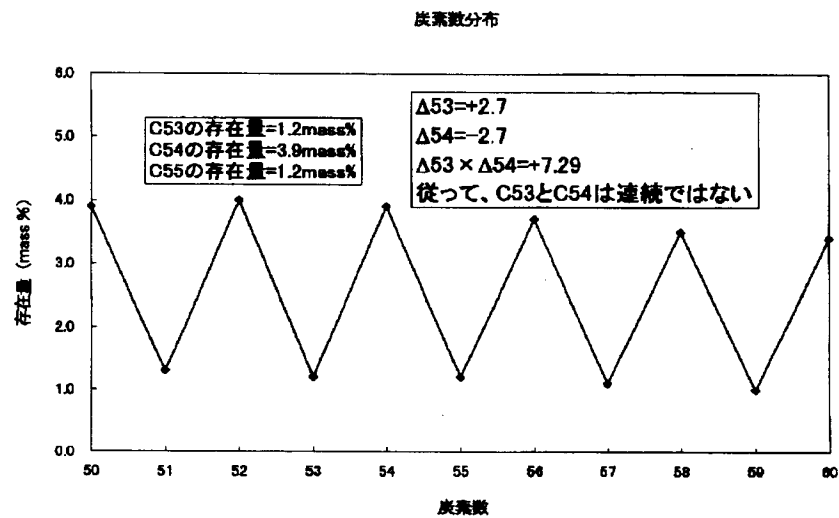
【図7】



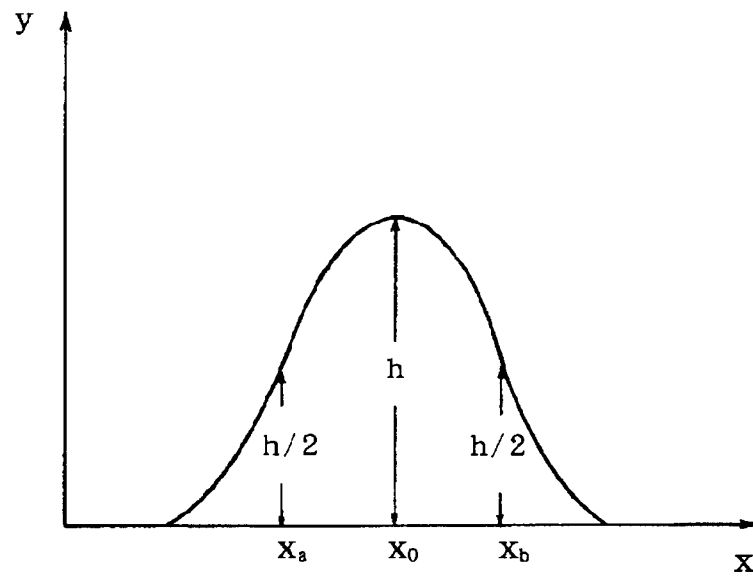
【図8】



【図9】



【図10】



---

フロントページの続き

(72)発明者 小沼 努  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内